This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer
Basel
Rötimeyerstr. 22

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND CXIX.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1861.

Chemistry Lib.

QD 1
J8
V. 119-120
CHEMISTRY LIBRARY
BIOCHEM. LIBRARY

Inhaltsanzeige des CXIX. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber die Ausdehnung der Flüssigkeiten beim Erwärmen über ihren Siedepunkt; von D. Mendelejeff 1

Ueber den Peru-Guano; von Justus von Liebig 11

Ueber das sogenannte Leucinsäurenitril und die Aminsäuren der Glycolsäurereihe; von Privatdocent Dr. E. Erlenmeyer in Heidelberg 17

Ueber Kreatinin; von Dr. C. Neubauer 27

Ueber die Vertheilung der Electricität in Nichtleitern; von H. Buff 53

Ueber einige Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_n; von F. Guthrie 83

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald:

5. Ueber Traubenzucker, Salicinzucker und Amygdalinzucker; von O. Schmidt 92

6. Notiz über Phloretin; von O. Schmidt und O. Hesse 103

Ueber Cäsium und Rubidium; von R. Bunsen 107

Ueber Bildung von Butylmilchsäure aus Buttersäure durch Vermittelung der Monobrombuttersäure; von Dr. Alex. Naumann 115

M644324

Seite

Ueber Bildung von Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff durch Einwirkung von Chlor auf Buttersäure; von Demselben . . 120

Ueber Bromvaleriansäure und Brombuttersäure; nach A. Borodine 121

Technische Bestimmung von Kali neben Natron in neutralen und alkalischen Verbindungen; von Dr. Mohr 123

Beiträge zur Kenntnifs der Harnsäuregruppe; von Adolf Baeyer 126

Zweites Heft.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg:

XV. Directe quantitative Bestimmung der Kohlensäure kohlensaurer Salze, und Braunsteinanalyse; von Hermann Kolbe 129

XVI. Ueber die Säuren des Benzoëharzes; von H. Kolbe und E. Lautemann 136

XVII. Ueber Benzylmercaptan und Zweifach-Schwefelbenzyl; von Dr. Carl Vogt 142

XVIII. Ueber benzylschweflige Säure; von Dr. Wilhelm Kalle 153

XIX. Ueber Benzyl-Aethyl-Aceton; von Demselben . . 165

XX. Vermischte Notizen:

1. Rother Farbstoff aus dem Kreosot; von H. Kolbe und R. Schmitt 169
2. Darstellung des Oxaläthers; von H. Kolbe . 172
3. Ueberführung der Dicarbonsäuren in die zugehörenden Monocarbonsäuren; von Demselben 173
4. Reduction der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff im status nascens; von Demselben 174
5. Bildung von Salpetersäure beim Verbrennen von Wasserstoff in stickstoffhaltigem Sauerstoff; von H. Kolbe 176

Ueber das Benzil; von N. Zinin 177

Seite

Ueber die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen; von Demselben 179

Ueber einige vom Aethylen sich ableitende Verbindungen; nach V. Sawitsch 182

Umwandlung des einfach-gebromten Propylens C_6H_5Br zu Allylen C_6H_4; nach V. Sawitsch 185

Einwirkung von Chloral auf Natriumalkoholat; von Aug. Kekulé 187

Ueber die Zusammensetzung der Stannäthyle; von Demselben 190

Ueber das Zustandekommen der thierischen Bewegung; von Carl Voit 193

Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Innsbruck:

I. Ueber das Phloroglucin; von H. Hlasiwetz 199

II. Ueber die Acetyl-Quercetinsäure; von Leopold Pfaundler 213

III. Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Amylalkohol; von Dr. Ludwig Barth 216

Ueber die Krystallform des Fichtelits; von Dr. T. Edwards Clark 226

Ueber die Polyglycerin-Alkohole und die Anhydride derselben; von A. V. Lourenço 228

Ueber einige Aethylätherarten der Polyglycerin-Alkohole; von Reboul und Lourenço 233

Ueber einige Aetherarten des Glycerins; von Denselben . . 237

Analyse der Mineralquellen von Wiesau in der Oberpfalz; von E. v. Gorup-Besanez 240

Ueber festes Menthaöl des Handels; von Demselben 245

Vorläufige Notiz über das vierfach-nitrirte Formen (oder Vierfach-Nitrokohlenstoff); von L. Schischkoff 247

Vorläufige Notiz über das zweifach-nitrirte Acetonitril; von Demselben 249

Directe Umwandlung der Kohlensäure in Ameisensäure; von Hermann Kolbe und Rudolf Schmitt 251

Ueber die aus Cyanbenzyl dargestellte Toluylsäure; von S. Cannizzaro 253

Zur Geschichte der Zuckerbildung aus Leim; von Hugo Schiff 256

Drittes Heft.

Seite

Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Innsbruck :

IV. Ueber das Galbanum; von P. Mössmer 257

V. Ueber die Guajakharzsäure und das Pyroguajacin; von H. Hlasiwetz 266

VI. Ueber eine neue Säure aus dem Milchzucker; von H. Hlasiwetz 281

Ueber die Diansäure; von Fr. v. Kobell 283

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Privatdocenten L. Carius in Heidelberg :

5. Ueber den Phosphorsäuren sich anschliefsende Gruppen neuer organischer Körper; von L. Carius . . . 289

6. Ueber die Einwirkung von Sulfophosphorsäureanhydrid auf Methyl- und Amyl-Alkohol; von Dr. A. Kovalevsky 303

7. Ueber die Doppelsulfide der Alkoholradicale; von L. Carius 313

Verfahren zur Bestimmung der Härte des Wassers; von Pierce B. Wilson 318

Ueber die Krystallform der Chinasäure; von Dr. Adolph Knop 327

Untersuchungen über die Oxyde des Wismuths; von Hugo Schiff 331

Ueber mehratomige Harnstoffe; von J. Volhard 348

Ueber das neutrale Chininsulfat; von J. Jobst und O. Hesse 361

Ueber Ceratophyllin; von O. Hesse 365

Zur Geschichte des Pyrrolrothes; von Demselben 368

Untersuchungen über die Milchsäure; von A. Wurtz und C. Friedel 369

Verhalten des Braunsteins zum salpetersauren Natron 375

Vorläufige Mittheilung über die Zusammensetzung des myronsauren Kali's 376

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXIX. Bandes erstes Heft.

Ueber die Ausdehnung der Flüssigkeiten beim Erwärmen über ihren Siedepunkt;

von *D. Mendelejeff.*

Die Kenntnifs des specifischen Gewichts bildet ein nothwendiges Moment bei der Bestimmung der Cohäsion und folglich auch, wie es scheint, bei der Entscheidung der Frage über die Ursachen der chemischen Reactionen. Es werden vielfache Reactionen in zugeschmolzenen Röhren bei Temperaturen, die höher liegen als die Siedepunkte der angewendeten Flüssigkeiten, vorgenommen, und doch haben wir bis jetzt noch keine Kenntnifs über die Ausdehnung der gewöhnlichsten Flüssigkeiten bei Temperaturen über ihrem Siedepunkt. Die Erforschung des spec. Gew. der Flüssigkeiten bei diesen Temperaturen kann zugleich als Material zur Entscheidung einiger Fragen der mechanischen Wärmetheorie dienen. Ich habe defshalb die folgende Untersuchung vorgenommen, die auch als Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Cohäsion der Flüssigkeiten *) gelten kann.

Die ersten Bestimmungen wurden mit Aether, Alkohol und Wasser ausgeführt. Es dienten dazu Glasröhren von

*) Compt. rend. L, 52 u. LI, 97.

300^{mm} Länge, 4^{mm} lichter Weite und ungefähr 2^{mm} Wandstärke. Ein so dickwandiges Rohr, wenn es gut zugeschmolzen ist, hält andauernd und wiederholt einen Druck von mehr als 20 Atmosphären aus. Meine Versuche verliefen alle ohne Explosion, obgleich der Aether bis auf 157° und noch höher in den Röhren erwärmt wurde.

Die oberen Enden der Röhren wurden in Millimeter getheilt und durch Wägen mit Quecksilber kalibrirt und ihre Capacität bestimmt. Für ein jedes Rohr wurde der Ausdehnungscoëfficient gefunden durch Bestimmung der Quecksilbermenge, welche aus dem ausgezogenen oberen Ende beim Erwärmen von 0° auf 100° heraustrat. Der mittlere Ausdehnungscoëfficient ergab sich = 0,0000277.

Mit Hülfe dieser Daten war es möglich, bei jeder Temperatur und bei jeder Höhe der Flüssigkeit im Rohr den von ihr eingenommenen Raum zu bestimmen.

Man hätte voraussetzen sollen, dafs die Capacität der Röhre beim Versuche bedeutend verändert würde, weil von Innen ein starker Druck auf ihre Wandungen wirkt.*) Folgender Versuch zeigt jedoch, dafs die Veränderungen nur geringe sind. Eine Röhre wurde zu $^3/_4$ mit Quecksilber gefüllt, dasselbe zum Sieden erhitzt und in Wasserdampf (bei 99°,87) seine Höhe bestimmt; dann wurde auf das Quecksilber Aether gegossen und das Rohr beim Sieden des letzteren zugeschmolzen. Dasselbe wurde dann auch nochmals im Wasserdampf erhitzt (bei 99°,80) und nun wieder die Höhe des Quecksilbers bestimmt.

Der Unterschied in den Beobachtungsresultaten war 0,05^{mm}, was, bei der Höhe der Quecksilbersäule von 220^{mm}, einen Fehler von nicht mehr als 0,00025 ausmacht, während

*) Andrejeff (diese Annalen CX, 4) zeigte übrigens schon, dafs bei cylindrischen dickwandigen Röhren diese Veränderung unbedeutend ist.

der Unterschied im inneren Druck bei beiden Versuchen 5,5 Atmosphären beträgt.

Der beobachtete Unterschied zwischen den Quecksilberhöhen hängt freilich nicht allein von der veränderten Capacität des Rohres, sondern auch von der Compression des Quecksilbers ab; diese letztere sowohl, wie die Ausdehnung des Rohres verkleinern das Volum der Flüssigkeiten bei allen angestellten Untersuchungen. Indem ich mich nach den Versuchen von Grassi richtete, suchte ich den Fehler, welcher durch die Compression der Flüssigkeiten bedingt ist, möglichst zu corrigiren. Ich nahm an, dafs die Compression dem Drucke proportional ist, und dafs sich deren Coëfficient mit der Erhöhung der Temperatur regelmäfsig vergröfsert (für den Aether und Alkohol) oder verkleinert (für das Wasser). Wenn man weifs, dafs z. B. bei 0^0 und 8 Atmosphären Druck der Compressionscoëfficient des Aethers 0,00013, bei $13^0,8$ aber und bei demselben Druck 0,00015 beträgt, so kann man annehmen, dafs bei einer Temperatur von t^0 der Compressionscoëfficient des Aethers $= 0{,}00013 + 0{,}00000145\ t$ sein wird. Für Alkohol ist dieser Coëfficient $0{,}00008 + 0{,}0000024\ t$ und für Wasser $0{,}00005 - 0{,}0000000113\ t$. Wenn wir durch v das Volum der Flüssigkeit bezeichnen, durch f die Spannkraft der Dämpfe in Atmosphären *) und durch k den Compressionscoëfficient, so wird das corrigirte Volumen durch $v[1 + (f - t)k]$ ausgedrückt werden.

Nach dem Zuschmelzen der Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit (beim Siedepunkt derselben, damit keine Luft im Rohre bleibt) wurde deren Volum bei 0^0 oder bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt, was auch zur Bestimmung des Gewichts der Flüssigkeit dienen könnte. Dieses wurde übrigens nach Beendigung der Versuche durch directes

*) Regnault, Compt. rend. L, 1063; Relation des expér. etc. T. I.

Wägen des Rohrs zuerst mit der Flüssigkeit und nachher ohne dieselbe ermittelt. Bei jeder Ablesung der Volume wurde das Rohr mit der Flüssigkeit vertical gestellt und dann beobachtet : 1) Der Abstand des unteren Theiles des Meniscus vom nächst untersten Striche. (Dieses wurde mit Hülfe der Mikrometerschraube eines von Perreaux de l'Orne ausgeführten genauen Cathetometers vorgenommen.) 2) Die Höhe des Meniscus, d. h. der Abstand von seinem untersten Punkte bis zu dem Strich, bei welchem die Flüssigkeit mit den Wandungen zusammenfällt. 3) Die Höhe des Thermometers *), welches neben das Rohr gestellt war. Eine jede Ablesung wurde erst dann vorgenommen, wenn sowohl die Flüssigkeit im Rohre, wie auch das Quecksilber im Thermometer constante Höhen angenommen hatten, was mit Hülfe des Fadenkreuzes des Cathetometers leicht zu beobachten war.

Zum Erhitzen der Röhren wurden die Dämpfe von absolutem Alkohol, von Wasser, von Amylalkohol und von gereinigtem Terpentinöl angewendet, indem ein rascher Strom derselben durch ein weites Rohr, in welchem die zugeschmolzene Röhre und das Thermometer befestigt waren, getrieben wurde. Nachdem die Dämpfe zur Erwärmung gedient hatten, gelangten sie in einen Kühlapparat. Eine solche Anordnung ist sehr bequem und vielleicht die einzige, bei welcher eine constante Temperatur auf lange Zeit erhalten werden kann, was besonders für die Erhitzung eines dickwandigen Rohres nothwendig ist.

Das Ablesen durch die Dampf- und Flüssigkeitsschichten, welche die Wandungen der Röhren umgeben oder sich darauf

*) Die zu diesem Zwecke dienenden Thermometer waren von mir selbst kalibrirt und deren constante Punkte vor den Versuchen nochmals constatirt, so dafs der gröfste Fehler in den Temperaturbestimmungen (freilich nach den Correctionen) bis 100° nur zu 0°,02, über 100° aber ungefähr zu 0°,10 angenommen werden kann.

absetzen, ist nur beim Gebrauch von Wasser unbequem, weil sich dieses zu Tröpfchen verdichtet, während andere Flüssigkeiten in einer gleichmäfsigen Schichte abfliefsen. Zur Entfernung der Wassertröpfchen wurde das weite Rohr in der Gegend des Meniscus erwärmt. Manchmal stieg beim Anfang des Versuchs die Flüssigkeit im zugeschmolzenen Rohre bis zum oberen Ende derselben und blieb daselbst stehen. Zu deren Entfernung mufste man diesen Theil des Rohres erwärmen, ohne übrigens den Strom des Dampfes zu unterbrechen. Nachdem das Gewicht p der in dem Rohr enthalten gewesenen Flüssigkeit schon bestimmt war, wurde dasselbe bis zum oberen Ende mit Quecksilber gefüllt, um die Capacität V des ganzen Gefäfses zu bestimmen. Eine von den Röhren wurde dann auch aufs Neue kalibrirt, wodurch man sich überzeugen konnte, dafs während der Versuche weder in der Capacität noch in dem Kaliber der Röhren eine Aenderung vorgegangen war.

Diese Daten machten es möglich, das Volum, das Gewicht und folglich auch das spec. Gewicht der Flüssigkeit zu bestimmen. Vor allem war es nothwendig, das Volum der Flüssigkeiten zu berechnen. Das Volum des Meniscus nahm ich an $= \pi r \frac{1}{3}$, wo r den Radius der Röhre (in Centimetern) und l die Höhe des Meniscus ausdrückt. Dieser Ausdruck liegt in den Grenzen der Beobachtungsfehler bei Röhren, deren Radius nicht mehr als 2^{mm} beträgt, wie diefs die Versuche von Desains*) und meine eigenen Beobachtungen gezeigt haben. Er gründet sich darauf, dafs die Fläche des Meniscus entweder die einer Halbkugel (wonach l = r, Laplace), oder die eines Halbellipsoïds ist (wonach

*) Ann. chim. phys. LI, 402, 422.

$l = \frac{3a^2r}{3a^2 + r^2}$, Desains, wo a^2 den Capillaritätscoëfficienten ausdrückt). Der letzte Ausdruck für die Höhe des Meniscus kommt der Wahrheit sehr nahe, wovon ich mich schon früher durch viele Versuche, welche mit denjenigen von Desains völlig übereinstimmen, zu überzeugen Gelegenheit hatte.

Er bleibt auch bei höheren Temperaturen richtig, obgleich sich dabei a^2 bedeutend verkleinert. Einige Versuche werden diefs darthun. In einem Rohre von 1,94^{mm} Radius zeigte der Aether bei 100^0 einen Meniscus von 1,22^{mm} Höhe; nach der Berechnung sollte diese 1,30^{mm} betragen. Die Formel $\pi r \frac{l}{3}$ drückt also das Volum der Flüssigkeit aus, die sich oberhalb der horizontalen Fläche, welche dem niedrigsten Punkt des Meniscus entspricht, befindet. Das Volum der Flüssigkeit unter dieser Fläche ist bekannt, wenn man die Capacität und das Kaliber der Röhren kennt. Wenn man nachher die Correction des Fehlers, welcher durch die Compression der Flüssigkeit, die Ausdehnung der Röhre durch die Wärme entsteht *), vornimmt, so erhält man das wirkliche Volum der Flüssigkeit.

---

*) Als Beispiel will ich einen Versuch mit Wasser anführen. Die Kalibrirung des Rohres ergab folgende Resultate bei 15^0,2. Es war die Capacität bei der Höhe über dem ersten Strich :

11,46^{mm}	=	1,8493 CC.
44,09^{mm}	=	2,2353 CC.
62,49^{mm}	=	2,4527 CC.
83,68^{mm}	=	2,7043 CC.

Hiernach nimmt die Schicht Flüssigkeit von 1^{mm} Höhe in dem ersten Zwischenraum 0,01183 ein, in dem zweiten 0,01182, in dem dritten 0,01187 CC. Der mittlere Radius des Rohres ist gleich 0,1942 Cm. Bei einer Temperatur von 130^0,8 (corrigirt) war die Lage des niedrigsten Punktes des Meniscus 21,43^{mm}, seine Höhe 1,43^{mm}, folglich Volum des Meniscus = 0,00565.

Das Gewicht der Flüssigkeit, die das gefundene Volum einnimmt, ist gleich dem Gewicht P der Substanz in der Röhre minus dem Gewicht p der Dämpfe. Das Gewicht P ist aus directer Wägung bekannt, wie auch aus dem Volum, welches die Flüssigkeit bei 0° einnimmt, wenn man deren spec. Gewicht bei 0° kennt. Das Gewicht der Dämpfe p kann man ziemlich genau bestimmen aus dem Volum, welches sie einnehmen.

Dieses Volumen ist gleich der Differenz zwischen der Capacität des ganzen Gefäfses V und dem Volumen v, welches die Flüssigkeit einnimmt. Drückt also V — v das Volumen der Dämpfe aus, so ist ihr Gewicht ungefähr gleich $(V - v) \frac{e.\ d.\ H'}{760\ (1 + \alpha t)}$ wo $e = 0{,}00129$ das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bei 0° und 760^{mm} Druck ist, d die Dichte der Dämpfe und $\alpha = 0{,}00367$. Dieser Ausdruck des Gewichts der Dämpfe gründet sich auf die Annahme der Richtigkeit der Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac. Obgleich die gesättigten Dämpfe in der Wirklichkeit diesen Gesetzen nicht folgen, wie diefs die mechanische Wärmetheorie zeigt, so konnte man sie doch wegen der unbedeu-

---

Das Volumen der Flüssigkeit von der Höhe 21,43 bis 11,46^{mm} = 0,01183 × 9,97 = 0,11795, und das Volum des Theils der Flüssigkeit unter 11,46 = 1,8493; folglich das Volum der ganzen Flüssigkeit, ohne Correction für die Ausdehnung des Gefäfses und die Compression der Flüssigkeit, = 0,00565 + 0,11795 + 1,8493 = 1,9729. Wenn man die Ausdehnung des Gefäfses durch die Wärme in Betracht zieht, so mufs man diesen Werth mit 1 + 0,0000277 (130,8 — 15°,2) multipliciren = 1,00320. Wenn man auch die Compression berücksichtigt, so mufs man auch mit 1 + 1,74 . 0,00004 multipliciren; denn da der Druck des Wasserdampfes bei 130°,8 2,74 Atmosphären beträgt, so wird das Uebergewicht des inneren Drucks 1,74 Atmosphären ausmachen. Das corrigirte Volum der Flüssigkeit ist also = 1,9729 . 1,00320 . 1,00007 = 1,9793.

tenden Correctionen gelten lassen. Folgender Versuch überzeugte mich, dafs diese Correction hinreichend war. In einem Rohre, dessen Capacität V = 2,743 CC. betrug, wurden zwei Beobachtungen mit Aether in Wasserdampf angestellt. Bei der ersten Beobachtung war das corrigirte Volum der Flüssigkeit bei 99°,3 = 2,6873 = v_1, folglich war fast das ganze Rohr mit Flüssigkeit gefüllt; $V - v_1 = 0{,}056$ und die Correction der Gewichtsbestimmung $p_1 = 0{,}0011$ Grm. Beim zweiten Versuche in demselben Rohre bei 99°,90 war mehr als ein Dritttheil des Rohres mit Dämpfen gefüllt: $v_2 = 1{,}7523$, $V - v_2 = 0{,}991$. Die Correction $p_2 = 0{,}0156$. Das Gewicht (corrigirt) des Aethers beim ersten Versuche $P_1 = 1{,}6364$, beim zweiten Versuche $P_2 = 1{,}0813$. Hieraus folgt, dafs nach dem ersten Versuche das spec. Gewicht des Aethers $= \frac{P_1 - p_1}{v_1} = 0{,}6085$, nach dem zweiten $= \frac{P_2 - p_2}{v_2} = 0{,}6082$ ist. Aus der Uebereinstimmung dieser Zahlen geht die Richtigkeit der angebrachten Correction zur Genüge hervor. Gewöhnlich wurde so viel Flüssigkeit eingegossen, dafs der Raum für die Dämpfe möglichst klein und daher die Correction auch sehr unbedeutend war.

Bei Vergleichung einzelner Resultate von vollständigen Beobachtungen fand ich in den Volumen nie eine gröfsere Differenz als 0,0006. Wenn man alle Ungenauigkeiten bei der Ablesung, beim Kalibriren, beim Wägen, bei Temperaturbestimmung, und solche, welche von den Correctionen betreffend den Meniscus, die Compression und die Ausdehnung des Gefäfses herrühren, in Betracht zieht, so mufs man annehmen, dafs der gröfstmögliche Fehler $\pm$ 0,0020 beträgt. Die Wahrscheinlichkeit spricht dafür, dafs die erhaltenen Volume etwas kleiner sind, als die wirklichen, da der Fehler bezüglich der Ausdehnung des Gefäfses durch den inneren Druck nicht corrigirt wurde.

Beob. und corrigirte Temperatur	Spec. Gewicht. (Das Gew. des Wassers bei 4^0 = 1 gesetzt.)	Die mittlere Temperatur t^0	Das mittlere spec. Gew. bei t^0. (Das Gew. des Wassers b. 4^0=1 gesetzt.)	Die mittlere Volumgröfse bei t^0. (Das Volum bei 0^0 = 1 gesetzt.)
		Versuche mit Aether.		
1) 0^0	0,73642	0^0	0,73644	1,0000
2) 0^0	0,73646			
3) $78^0,12$	0,64002	$78^0,21$	0,63994	1,1508
4) $78^0,30$	0,63987			
5) $99^0,75$	0,60920	$99^0,82$	0,60908	1,2091
6) $99^0,90$	0,60896			
7) $130^0,8$	0,56047	$131^0,2$	0,56003	1,3150
8) $131^0,6$	0,55958			
9) $157^0,0$	0,51735	$157^0,0$	0,51735	1,4235
		Versuche mit absolutem Alkohol. *)		
10) $16^0,40$	0,79458	0^0	0,80832	1,0000
11) $99^0,83$	0,71611	$99^0,87$	0,71571	1,1294
12) $99^0,92$	0,71530			
13) $130^0,8$	0,67950	$130^0,9$	0,67955	1,1895
14) $131^0,0$	0,67960			
		Versuche mit Wasser. (Spec. Gew. bei 0^0 = 0,99988).		
15) $99^0,80$	0,95903	$99^0,8$	0,95903	1,0426
16) $130^0,8$	0,93078			
17) $131^0,0$	0,93123	$131^0,0$	0,93079	1,0722
18) $131^0,1$	0,93035			
19) $156^0,7$	0,90811			
20) $156^0,7$	0,90783	$156^0,8$	0,90770	1,1016.
21) $157^0,0$	0,90715			

Bei näherer Betrachtung dieser Zahlen ergiebt sich das unerwartete Resultat, dafs *die empirischen Formeln von* Kopp, *welche die Ausdehnung des Aethers, Alkohols und Wassers bis zu ihrem Siedepunkt ausdrücken, sich mit Erreichung derselben Genauigkeit für die Ausdehnung bei viel höheren Temperaturen anwenden lassen.* Die nachfolgende Tabelle giebt die nach Kopp's Formeln berechneten Zahlen, welche mit meinen Beobachtungen sehr nahe übereinstimmen.

---

*) Derselbe zeigte bei $16^0,4$ das spec. Gewicht 0,79458, folglich wird nach den Daten von Kopp über die Ausdehung des Alkohols sein spec. Gewicht bei 0^0 gleich sein 0,80832.

Temperatur	Volumina nach den Versuchen	Volumina nach Kopp's Formeln	Differenz
	Für den Aether.		
78°,21	1,1508	1,1501	+ 0,0007
99°,82	1,2091	1,2095	− 0,0004
131°,2	1,3150	1,3155	− 0,0005
157°,0	1,4235	1,4233	+ 0,0002
	Für absoluten Alkohol.		
99°,87	1,1294	1,1294	0,0000
130°,9	1,1895	1,1893	+ 0,0002
	Für das Wasser.		
99°,8	1,0426	1,0429	− 0,0003
131°,0	1,0722	1,0716	+ 0,0006
156°,8	1,1016	1,1014	− 0,0002

Die Formeln von Kopp für die Ausdehnung des Aethers, des Alkohols und des Wassers sind folgende :

Aether $V_t = 1 + 0{,}0014803\,t + 0{,}000003503\,t^2 + 0{,}00000002701\,t^3$ (v. 0° ab)
Alkohol $V_t = 1 + 0{,}0010414\,t + 0{,}000000784\,t^2 + 0{,}00000001762\,t^3$ (v. 0° ab)
Wasser $V_t = 1 + 0{,}0000865\,t + 0{,}000003189\,t^2 + 0{,}00000000245\,t^3$ (v. 75° ab)

Um mich zu überzeugen, ob diese Uebereinstimmung in den Resultaten der empirischen Formeln mit denen der Versuche eine allgemeine sei, stellte ich noch folgende Beobachtungen an.

22) Das Benzin hatte nach dem Versuche bei 99°,6 das Volum 1,1380, bei 0° das spec. Gew. 0,8911. Nach Kopp's Formel mufs das Volum 1,1376 sein.

23) Das Chlorsilicium, dessen spec. Gewicht bei 10°.98 = 1,50068 ist, hat nach dem Versuche bei 99°,9 das Volum 1,1929 und nach der Formel von Pierre 1,1919.

Die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den berechneten ist auch so vollständig, dafs man annehmen mufs, sie wiederhole sich für viele, wenn nicht für alle Flüssigkeiten.

Aus diesen Versuchsresultaten folgt ferner, dafs die Ausdehnung der Flüssigkeiten über den Siedepunkt nach dem-

selben Gesetze erfolgt, wie unter dem Siedepunkte, dafs der Ausdehnungscoëfficient sich unaufhörlich und allmälig vergröfsert mit der Verminderung der Cohäsion der Flüssigkeiten, d. h. mit der Erhöhung der Temperatur. Bei einer gewissen Temperatur für einige Flüssigkeiten erreicht er die Gröfse des Ausdehnungscoëfficients der Gase, z. B. für Aether bei 133°. Der Ausdehnungscoëfficient des Aethers steigt bis 0,0054 bei der Temperatur seines absoluten Siedepunkts, d. h. gegen 190°. Als absolute Siedetemperatur müssen wir den Punkt betrachten, bei welchem 1) die Cohäsion der Flüssigkeit = 0° ist und $a^2 = 0$, bei welcher 2) die latente Verdampfungswärme auch = 0 ist und bei welcher sich 3) die Flüssigkeit in Dampf verwandelt, unabhängig von Druck und Volum. (Die Versuche von Latour, Wolff, Drion.) Die absolute Siedetemperatur des Aethers liegt gegen 190° (Wolff), des Chlorsiliciums gegen 230° (meine Beobacht.), des Chloräthyls gegen 170° (Drion). Für den Alkohol mufs sie sich gegen 250° befinden, für das Wasser gegen 580°.

Heidelberg, Januar 1861.

Ueber den Peru-Guano;

von *Justus von Liebig.*

Die so sehr in die Augen fallenden Wirkungen des Peru-Guano auf die Felder haben bis jetzt noch keine genügende Erklärung gefunden; gewöhnlich werden diese Wirkungen dem grofsen Gehalt desselben an Stickstoffverbindungen zugeschrieben, welche vornehmlich in der Form von Ammoniaksalzen und Harnsäure darin enthalten sind; es liegen aber Thatsachen genug vor, welche zeigen, dafs durch Düngung

mit Guano einem Felde ein sehr hoher Ertrag abgewonnen worden ist, während durch Zufuhr einer Quantität von Ammoniaksalzen, welche in ihrem Stickstoffgehalte dem des Guano vollkommen gleich war, auf einem Stücke des nämlichen Feldes, in demselben Jahre und derselben Frucht, der Ertrag desselben kaum merklich beeinflufst wurde.

Wenn der Stickstoff des Guano der Grund seiner Wirksamkeit in dem einen Fall gewesen ist, so bleibt es unverständlich, warum die nämliche Stickstoffmenge in dem anderen Fall, in der wirksamsten Form angewendet, kaum eine Wirkung hatte; es mufs darum die Ursache der gröfseren Wirkung des Guano in dessen anderen Bestandtheilen gesucht werden, und wenn man von der Harnsäure Umgang nimmt, deren Antheilnahme an der Vegetation so gut wie unbekannt ist, so bleiben nur die phosphorsauren Erden und Alkalien übrig, denen man im Verein mit den Ammoniaksalzen die stärkere Wirkung des Guano zuschreiben könnte.

Gegen diese Ansicht sprechen wieder andere Thatsachen. Der phosphorsaure Kalk, welcher neben den Ammoniaksalzen den Hauptbestandtheil des Peru-Guano ausmacht (32 bis 36 pC.), in der Form von Knochenmehl besitzt, auch in der 4- bis 6- und achtfachen Menge angewandt die Wirkung des Guano nicht; durch Zusatz von Ammoniaksalzen zum Knochenmehl wird dessen Wirkung häufig gesteigert, aber lange nicht in dem Verhältnifs, wie diefs durch eine entsprechende Menge Guano von gleichem Gehalt an phosphorsaurem Kalk geschieht. Der Hauptunterschied liegt bei beiden in der Raschheit der Wirkung und gerade diese ist unerklärt; die des Guano macht sich gleich im ersten Jahre, oft schon nach einigen Wochen bemerklich und nimmt in den folgenden Jahren ab, während die des Knochenmehls im ersten Jahre gering und in den folgenden steigend ist.

Einige Versuche, die ich mit mehreren Sorten Peru-Guano anstellte, scheinen über das Verhalten dieses Dungmittels Licht zu verbreiten; sie deuten darauf hin, dafs die Ursache der rascheren, oder wie man in diesem Falle sagt, der stärkeren Wirkung des Guano in seinem Gehalte an *Oxalsäure* liegt.

Die verschiedenen Guanosorten enthalten eine sehr ungleiche Menge Oxalsäure, wie es denn bekanntlich keine Sorte von einer constanten Zusammensetzung giebt; nach einigen Versuchen, welche freilich für einen sicheren Schlufs nicht zahlreich genug sind, scheint die Menge der Oxalsäure im umgekehrten Verhältnisse zur Harnsäure im Guano zu stehen, d. h. die an Harnsäure reichen Sorten sind in der Regel ärmer an Oxalsäure.

Uebergiefst man Peru-Guano mit kaltem oder kochendem Wasser und filtrirt die Flüssigkeit ab, so erhält man beim Verdampfen derselben eine reichliche Krystallisation von neutralem oxalsaurem Ammoniak; in der Mutterlauge bleibt eine gewisse Menge phosphorsaures und schwefelsaures Ammoniak.

Uebergiefst oder befeuchtet man den Guano mit kaltem Wasser und überläfst das Gemenge in diesem Zustande sich selbst, so zeigen sich andere Verhältnisse. Die Oxalsäure nimmt nämlich in der Lösung, welche sich bildet, fortwährend ab, während an ihre Stelle Phosphorsäure in die Flüssigkeit übergeht; nach 24 Stunden schon ist die Menge derselben so grofs, dafs beim Vermischen des Filtrats mit Bittersalzlösung ohne Zusatz von Ammoniak beim Kochen ein starker krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Bittererde und phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak sich bildet.

Die Erklärung des Löslichwerdens der Phosphorsäure im befeuchteten Guano liegt nahe: es ist klar, dafs das löslich gewordene oxalsaure Ammoniak sich nach und nach mit dem

phosphorsauren Kalke umsetzt in unlöslichen oxalsauren Kalk und in phosphorsaures Ammoniak, und dafs die Phosphorsäure des Guano *nur darum* in Lösung übergeht, *weil* er gleichzeitig Oxalsäure enthält; denn wenn man die sämmtlichen fixen Basen im Guano auf die Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor vertheilt, so bleiben für Phosphorsäure nur 2 Aeq. Kalk und Bittererde übrig, die damit ein in neutralen Ammoniaksalzen etwas, aber wenig lösliches Salz bilden; dafs in der wässerigen Lösung des Guano kein Kalk enthalten sein kann, versteht sich aus der Anwesenheit der Oxalsäure von selbst.

Dieser Erklärung steht die Thatsache entgegen, dafs frisch gefällter phosphorsaurer Kalk mit 3 und 2 Aeq. Kalk durch oxalsaures Ammoniak kaum eine Veränderung erleidet und nur Spuren von Phosphorsäure in Lösung übergehen; in dem Guano wirkt in der That noch ein anderer Körper mit, welcher die Zersetzung vermittelt, diefs ist das nie darin fehlende schwefelsaure Ammoniak; durch dieses Salz wird der phosphorsaure Kalk etwas löslich gemacht, aber er geht als solcher nicht in die Flüssigkeit über, sondern der Kalk wird augenblicklich durch die Oxalsäure gefällt. Da nun aber die Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks immer fortdauert, so schreitet auch die Zersetzung fort.

In einer Mischung von oxalsaurem Ammoniak mit phosphorsaurem Kalk, der man etwas schwefelsaures Ammoniak oder ein paar Tropfen Salmiaklösung zusetzt, verwandelt sich der phosphorsaure Kalk sehr rasch in oxalsauren Kalk.

Die Umsetzung des oxalsauren Ammoniaks in phosphorsaures geht in dem mit Wasser befeuchteten Guano bis zu einer gewissen Grenze rasch, über diese hinaus hingegen sehr langsam vor sich, und ist in einem der von mir beobachteten Fälle in acht Tagen noch nicht vollkommen gewesen; es blieb immer noch etwas Oxalsäure in der Flüssig-

keit, was daran leicht erkennbar ist, dafs der durch ein zugesetztes Kalksalz entstehende Niederschlag durch Essigsäure nicht wieder vollkommen verschwindet. Der Grund hiervon ist vielleicht der, dafs sich der noch unzersetzte Theil des phosphorsauren Kalks so dick mit oxalsaurem Kalk umkleidet, dafs die Einwirkung des oxalsauren Ammoniaks aufserordentlich verlangsamt wird.

Macht man aber das Wasser, womit man den Guano befeuchtet, durch Schwefelsäure etwas sauer, so dafs die Mischung deutlich sauer reagirt, so wird die Umsetzung in dem Grade beschleunigt, dafs sie jetzt in wenigen Stunden vollendet ist. Nach dieser Zeit befindet sich in der Lösung keine Spur von Oxalsäure mehr; an ihrer Stelle enthält dieselbe ein Aequivalent derselben von Phosphorsäure.

Essigsäure, ja schon kohlensaures Wasser hat wie die Schwefelsäure gleiche Wirkung auf den Guano.

In einer von C. Clemm-Lennig in Mannheim bezogenen Guano-Sorte, welche sich durch ihren Reichthum an Harnsäure (sie enthielt 18 pC. Harnsäure) auszeichnete und verhältnifsmäfsig arm an Oxalsäure war, gaben 100 Theile an Wasser aufser Kali, Natron und Ammoniak ab:

Phosphorsäure	2,857
Oxalsäure	4,202
Schwefelsäure	3,371

Durch die Umsetzung des phosphorsauren Kalks, beschleunigt durch einen kleinen Zusatz von Schwefelsäure, traten an die Stelle der 4,2 pC. Oxalsäure in diesem Guano beinahe 3 pC. Phosphorsäure, so dafs durch dieses Mittel sehr nahe die Hälfte aller im Guano enthaltenen Phosphorsäure (13 pC.) löslich gemacht wurde.

Bei anderen Guanosorten kann die auf dem angegebenen Wege löslich gemachte Phosphorsäure auf 10 bis 12 pC., d. h. auf die ganze überhaupt im Guano enthaltene Phosphorsäure steigen.

Wenn ein Feld mit Peru-Guano gedüngt wird, so vereinigen sich bei Regenfällen, welche nicht stark genug sind um den mit der Erde gemischten Guano auszulaugen, alle Bedingungen zur Löslichmachung einer gewissen Menge an Kalk gebundener Phosphorsäure und damit zur Verstärkung der Wirkung des Ammoniaks. Der Guano spielt in diesen Fällen die Rolle des Kalksuperphosphats.

Starker und anhaltender Regen wirkt durch Auslaugen der Erde störend auf die vor sich gehende Umsetzung ein, und es wäre ganz interessant, wenn die Landwirthe ihre Aufmerksamkeit auf das Verhalten des Guano in Beziehung auf die Fruchtbarmachung der Felder unter diesen verschiedenen Umständen richten wollten.

Es ist wohl kaum nöthig die Aufmerksamkeit der Landwirthe darauf zu lenken, dafs sie die Wirkung des Guano, in so weit dieselbe auf der durch die Oxalsäure löslich werdenden Phosphorsäure beruht, ganz sicher machen, wenn sie den Guano mit sehr verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, bevor sie ihn aufs Land bringen, 24 Stunden liegen lassen. Die feuchte Masse mufs sauer reagiren.

Die am häufigsten vorkommende Verfälschung des Peru-Guano ist seine Gewichtsvermehrung durch Wasser; sie hat nebenbei noch den grofsen Nachtheil, dafs sie die beschriebene Zersetzung einleitet, und durch das Abdunsten des Ammoniaks aus dem entstehenden phosphorsauren Ammoniak erklärt sich der Stickstoffverlust, den man beim Aufbewahren des Guano häufig beobachtet hat.

Dafs man aus der Analyse des Guano und den Preisen des Ammoniaks, der Phosphorsäure und des phosphorsauren Kalks ohne Berücksichtigung der Oxalsäure nicht rückwärts den landwirthschaftlichen Werth der Guanosorten bestimmen kann, liegt auf der Hand.

Ueber das sogenannte Leucinsäurenitril und die Aminsäuren der Glycolsäurereihe;

von Privatdocent Dr. *E. Erlenmeyer* in Heidelberg.

In dem Jahrgang 1859 der kritischen Zeitschrift für Chemie u. s. w., Erlangen bei Ferd. Enke, Seitè 333 habe ich mit Dr. A. Schöffer über die von Bopp zuerst in den Mutterlaugen des Leucins aus den Eiweifskörpern aufgefundene Substanz eine vorläufige Notiz veröffentlicht. Dieselbe enthält 1) eine Beschreibung der Eigenschaften dieser Substanz verglichen mit denen von Leucin und Tyrosin, 2) eine Elementaranalyse, welche derart ausgeführt wurde, dafs für jede Bestimmung auf verschiedene Weise dargestellte Portionen verwendet wurden. Die Resultate, welche wir dabei erhielten *), entsprechen annähernd dem Formelausdruck $C_{70}H_{37}N_5SO_{11}$. Wir machten zu diesem Ergebnifs die folgende Bemerkung:

„Da eine solche Formel nicht die geringste Wahrscheinlichkeit hat, so vermutheten wir, dafs wir es mit einer nicht ganz reinen Substanz zu thun hätten. Wir machten daher verschiedene Proben mit dem noch vorhandenen Material. Von der ersten Bereitung aus zwei Unzen Fibrin hatten wir noch den gröfseren Theil übrig, freilich wohl nicht ganz 0,01 Grm. Diese geringe Menge hatte ein sehr grofses Volumen, war kaum gelblich gefärbt, verflüchtigte sich bei langsamem Erhitzen in einem trockenen Probirrohr vollständig bis auf eine sehr geringe Menge Kohle, welche sich zuletzt beim Schmelzen eines ganz geringen Rückstandes von Substanz bildete. Die Hauptmasse schmolz nicht, sondern verwandelte sich direct in sehr voluminöse, prachtvoll weifse

*) C = 63,27 pC.; H = 10,83; N = 9,84; S = 2,15 (O = 13,91).

Flocken, die sich noch nach dem Erkalten in dem Rohr auf und ab bewegten und erst später in seideglänzenden Nadeln an die Wände des Rohrs ansetzten. Es entwickelte sich gleichzeitig ein eigenthümlicher, von dem des Schwefelwasserstoffs begleiteter Geruch und ein an die Mündung gehaltenes Bleipapier wurde sofort gebräunt. Ganz dieselben Erscheinungen hatten wir früher beobachtet und gerade die letztere war Veranlassung, dafs wir eine Schwefelbestimmung machten. Bei raschem Erhitzen der Substanz schmolz eine gröfsere Menge und die Schwefelwasserstoffentwickelung war bedeutender.

Leider hatten wir von der Darstellung, welche zur Stickstoffbestimmung gedient hatte, kein Stäubchen mehr. Von der Kohlenstoffbestimmung war noch ein Rest von 0,02 Grm. übrig und von der Schwefelbestimmung noch einige Milligramme. Weder bei langsamem noch bei raschem Erhitzen der ersteren entwickelte sich Schwefelwasserstoff. Bei raschem Erhitzen der letzteren entwickelte sich so viel von diesem Gas, dafs ein Bleipapier gebräunt wurde, für den Geruch blieb es aber zweifelhaft. Jedenfalls war die Menge bei gleichen Quantitäten von Substanz und unter gleichen Bedingungen geringer, wie bei der zuerst erhaltenen Probe.

Es geht hieraus zur Genüge hervor, dafs wir es mit unreinem Material zu thun hatten. Wahrscheinlich war der Körper, den wir bei dem Synthonin zuerst in gröfserer Menge beobachteten, beigemengt. Die Portion, von welcher die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung gemacht wurde, scheint am meisten frei davon gewesen zu sein.

Leider sind wir, erst nachdem wir die Analysen ausgeführt und den gröfsten Theil dieser Abhandlung schon geschrieben hatten, durch eine Anmerkung im Jahresbericht für

Chemie von 1857, Seite 538 mit einer Arbeit von O. Hesse über die Fäulnifsproducte der Hefe *) bekannt geworden.

Hesse analysirte eine Substanz, welche zwischen 2,5 bis 4,2 pC. Schwefel und 9,8 bis 9,9 pC. Stickstoff enthielt. Er nennt sie Pseudoleucin und giebt ihr die Formel $C_{36}H_{39}N_3O_{12}S$.

Die Eigenschaften, welche er von dieser Substanz angiebt, stimmen ganz überein mit denen, welche wir bei unserer ersten Probe aus Fibrin beobachteten.

Er erhielt nun aus dieser Substanz durch trockene Destillation im Kohlensäurestrom einen anderen schwefelfreien Körper, welcher der Beschreibung und dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nach mit unserer, zur Bestimmung dieser beiden Stoffe verwendeten Portion übereinstimmt. **) Hesse stellt dafür die Formel $C_{12}H_{11}NO_2$ auf und nennt sie Leucinsäurenitril. Beiläufig bemerkt, scheint uns diese Benennung, wenn übrigens die Formel richtig ist, nicht gut gewählt. Ist die Leucinsäure der Milchsäure homolog, so ist sie zweibasisch, und von zweibasischen Säuren kann es höchstens Nitrile geben mit N_2. Die von Hesse angenommene Formel entspricht aber dem Imid der Leucinsäure; denn es ist saures leucinsaures Ammoniak minus $2\,H_2\Theta$. Von dem Leucin, wenn man will von der Leucaminsäure, unterscheidet sich das Leucinsäureimid nur durch $H_2\Theta$, welche es weniger enthält. Die Existenz eines solchen Körpers neben Leucin ist immerhin möglich, es wäre aber auch nicht unmöglich, dafs der von Hesse untersuchte Körper das Amid der Capronsäure ist, zumal da wir allen Grund zu der Annahme haben, dafs in den Mutterlaugen von der Behandlung der Eiweifs-

---

*) J. pr. Chem. LXX, 34.

**)

	Hesse fand:	wir fanden:	Leucinsäureimid verlangt:
C	63,6	63,27	63,7
H	9,7	10,83	9,7.

körper mit Schwefelsäure ein niederes Homologe hiervon, Acetamid, enthalten ist.

Nach den Untersuchungen von Hesse und von uns scheint aber kein Zweifel mehr zu sein, dafs er sowohl wie wir ein Gemenge eines schwefelhaltigen Körpers (vielleicht eines dem Glycocoll homologen Körpers mit höherem Kohlenstoffgehalt, in welchem die Hälfte oder der ganze Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist) mit einem schwefelfreien unter den Händen hatten und dafs das Leucinsäureimid nicht ein Zersetzungsproduct, sondern nur ein Gemengtheil des von Hesse angenommenen Pseudoleucins ist."

Ich hatte es nun übernommen, zur Erledigung der noch offenen Frage weitere Untersuchungen vorzunehmen, und beschäftigte mich zu dem Ende sofort wieder mit der Darstellung der Bopp'schen Substanz. Da ich für *meinen* Theil aber nicht mehr daran zweifelte, dafs dieselbe die Zusammensetzung ($C_6H_{11}NO$) des Leucinsäureimids hat, so verbrauchte ich das erhaltene Material nicht zur Analyse, sondern bewahrte es auf, um es mit dem aus der Leucinsäure dargestellten Imid vergleichen zu können. Leider hat mir seither die Darstellung von reiner Leucinsäure aus Leucin so grofse Schwierigkeiten bereitet, dafs ich meinem Vorhaben noch nicht nachzukommen im Stande war. Ich bin jetzt damit beschäftigt, zu versuchen, ob sich nach Peligot's Darstellungsmethode der Brombenzoësäure nicht Monobromcapronsäure erzeugen und aus dieser Leucinsäure erhalten läfst.

Mittlerweile hat Hesse im Verein mit Limpricht*) eine Mittheilung über das sogenannte Leucinsäurenitril veröffentlicht. Die beiden Chemiker haben — natürlich ohne Kenntnifs unserer Notiz, da sie dieselbe nicht citiren — ge-

*) Diese Annalen CXVI, 201.

funden, dafs der von Hesse aus dem Pseudoleucin durch trockene Destillation im Kohlensäurestrom erhaltene Körper, „das Leucinsäurenitril", identisch ist mit der Bopp'schen Substanz. Sie theilen mit, dafs man dieselbe aus dem rohen Tyrosin, welches man als Zersetzungsproduct des Horns u. s. w. mit Schwefelsäure erhält, durch Ausziehen mit kochendem Weingeist gewinnen könne. Sie meinen ferner, es sei wohl anzunehmen, „dafs das Leucinsäurenitril sich schon bei der Fäulnifs der Bierhefe gebildet hat, sich in dem sogenannten Pseudoleucin schon fertig vorfand und durch die Destillation von dem letzteren nur getrennt wurde."

Es wäre nicht blofs für mich, sondern gewifs für viele Andere von Interesse gewesen, zu erfahren, durch welche Versuche oder Schlüsse die Verf. zu der Hesse's früherer Ansicht ganz widersprechenden Annahme geführt worden sind, dafs das Leucinsäurenitril in den Fäulnifsproducten der Bierhefe *nur mit dem Pseudoleucin gemengt vorkomme und nicht ein Zersetzungsproduct desselben sei.* Der als Pseudoleucin bezeichnete Körper mufs doch nach Hesse's früherer Ansicht in sich die Bestandtheile des Leucinsäurenitrils enthalten. Ist das letztere aber ein fertig gebildeter Gemengtheil, der durch Destillation nur mechanisch getrennt wird, so kann es doch nicht mit Hesse's Pseudoleucin gemengt sein, sondern höchstens mit einem Körper, *der mit Leucinsäurenitril zusammen ein Gemenge von der Zusammensetzung des Pseudoleucins bildet.* Diesen Zwiespalt aufzuklären hätten die Verf. nicht vergessen sollen.

In Betreff der Darstellung des Bopp'schen Körpers mufs ich bemerken, dafs man denselben nur dann aus dem Tyrosin mit Weingeist ausziehen kann, wenn man dieses nach dem Verfahren von Bopp darstellt. Bedient man sich dagegen der Methode, welche wir a. a. O., Seite 326 angegeben haben, so enthält das gewonnene Tyrosin keine Spur des

Bopp'schen Körpers. Dieser scheint nach den Erfahrungen, die ich darüber gesammelt habe, kein directes Zersetzungsproduct der Eiweifskörper durch Säuren zu sein, er scheint vielmehr erst durch wiederholtes Abdampfen und Stehenlassen der leucinhaltigen Flüssigkeit gebildet zu werden. Wenn man eine solche, von der Zersetzung des Fibrins mit Schwefelsäure herrührende Lösung, nachdem die Hauptmasse des Tyrosins abgeschieden ist, rasch bis zur starken Syrupdicke abdampft, um sie zur Gewinnung des Bopp'schen Körpers mit Weingeist auszuziehen, so gewahrt man weder unter dem Mikroscop Krystalle, noch enthält der weingeistige Auszug eine Spur davon. Läfst man den Syrup einige Tage stehen, so wird er etwas dünnflüssiger und man kann jetzt unter dem Mikroscop deutliche Krystalle wahrnehmen. Verdünnt man eine kleine Menge dieses Syrups mit Wasser und filtrirt, so erhält man ein Filzwerk von Krystallen als Filterinhalt. Dampft man das Filtrat wieder ab, verdünnt wie vorher mit Wasser, so erhält man neue Quantitäten. Ich habe ein und dieselbe Flüssigkeit zehnmal auf diese Weise behandelt und bei jedem neuen Abdampfen und Verdünnen neue Mengen von Krystallen erhalten. Aus einer weingeistigen Lösung von reinem Leucin, die der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, haben sich nadelförmige Krystalle abgesetzt, die ganz das Aussehen des Bopp'schen Körpers haben. Ich bin weit entfernt zu behaupten, dafs sie dieser seien, ehe ich sie analysirt und weiter geprüft habe, aber es ist mir sehr wahrscheinlich, dafs der Bopp'sche Körper erst aus dem Leucin gebildet wird und dafs diese Bildung auch in weingeistiger Lösung erfolgt. Ebenso zweifle ich nicht daran, dafs er als ein fertig gebildeter Gemengtheil in den Zersetzungsproducten der gefaulten Hefe enthalten ist.

Da Hesse und Limpricht durch weitere Analysen die Zusammensetzung der Bopp'schen Substanz und ihre Identität mit dem Fäulnifsproduct der Bierhefe, Hesse's Leucinsäurenitril, bestätigt haben, so bleibt mir nichts zu thun übrig, als durch eine Analyse zu beweisen, dafs der Körper, welchen ich als Bopp'sche Substanz unter den Händen zu haben meine, wirklich die auch von den Verfassern gefundene Zusammensetzung des Leucinsäureimids hat. Ich habe die Analyse ausgeführt und folgende Resultate erhalten :

0,1379 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,3211 Kohlensäure = 0,0876 Kohlenstoff und 0,1247 Wasser = 0,0138 Wasserstoff.

0,1351 Grm. wurden mit Natronkalk zersetzt, das entwickelte Ammoniak sättigte 1,185 CC. Normalschwefelsäure = 0,0166 Stickstoff.

Diese Resultate entsprechen folgenden Procentmengen :

		Die Formel $C_6H_{11}NO$ verlangt
C	63,50	63,7
H	10,04	9,7
N	12,28	12,4
O		14,2
		100,0.

Es ist hiernach kein Zweifel, dafs der von mir untersuchte Körper dieselbe Zusammensetzung hat, wie der von Hesse und Limpricht analysirte.

Was nun die Benennung dieses Körpers betrifft, so verweise ich zunächst auf das, was in der citirten Notiz bemerkt ist. Aufserdem möchte ich mir aber erlauben, so lange an der Richtigkeit der Bezeichnung Leucinsäureimid zu zweifeln, bis es gelungen ist, aus dem sauren leucinsauren Ammoniak das Imid darzustellen und seine Identität mit der Bopp'schen Substanz nachzuweisen. Ich für meinen Theil glaube nicht, dafs diese Substanz das Leucinsäureimid ist, eben so wenig wie ich annehmen kann, dafs das Leucin die Aminsäure der Leucinsäure ist. Es ist bis jetzt meines Wissens noch von keiner Seite der Beweis geliefert worden, dafs die Amin-

säuren der Glycolsäurereihe identisch sind mit den Glycinen. Trotzdem findet man in neueren Lehrbüchern (Limpricht u. s. w.) die Glycine als die Aminsäuren aufgeführt. Eben so werden die Amidosäuren der aromatischen Säuren in neuerer Zeit als die Aminsäuren der betreffenden Oxysäuren angesehen (Foster), ohne dafs man z. B. die Amidobenzoësäure bis jetzt aus dem sauren oxybenzoësauren Ammoniak dargestellt hat.

Wir besitzen bereits ein Factum, welches für die Nichtidentität der Glycine und Amidosäuren mit den betreffenden Aminsäuren spricht. Dessaignes*) hat im Jahr 1854 durch trockene Destillation des sauren tartronsauren Ammoniaks einerseits und durch Auflösen von Glycolid (Glycolsäureanhydrid, Kekulé) in Ammoniak andererseits einen Körper von der Zusammensetzung des Glycins dargestellt, den er, weil derselbe nicht identisch mit diesem ist und beim Erhitzen mit Kalilösung Glycolsäure liefert, Glycolamid genannt hat. Weltzien **) und Gorup-Besanez ***) führen diesen Körper, wie ich es für ganz richtig halte, als Glycolaminsäure auf. Limpricht erwähnt desselben als Glycolamid sowohl bei dem Glycolid als auch bei der Tartronsäure, aber ohne rationelle Formel und ohne nur darauf aufmerksam zu machen, dafs es mit Glycin isomer sei. Aus der Untersuchung von Dessaignes †) geht als unzweifelhaft hervor, dafs sein Glycolamid ein anderer Körper ist, wie das Glycin, und sich wie die wirkliche Aminsäure der Glycolsäure verhält. In der Constitution der beiden Körper ist also jedenfalls ein Unterschied, der sich insoweit bestimmen läfst, dafs das Glycin nicht die wahre Glycolaminsäure ist.

*) Jahresber. für Chemie f. 1854, 398; Compt. rend. XXXVIII, 44; diese Annalen LXXXIX, 339.

**) Systemat. Zusammenstellung der organ. Verbindungen S. 111.

***) Lehrb. der organ. Chemie S. 368.

†) Vgl. auch Pelouze über Lactamid, diese Annalen LIII, 112.

Wenn wir die Bildung des Glycins aus der Monochloressigsäure (Cahours), sowie die Bildung der Glycolsäure aus der Monochloressigsäure (R. Hoffmann, Kekulé) und aus dem Glycin (Strecker und Socoloff) betrachten, so treten uns eigenthümliche Beziehungen in die Augen. Die Monochloressigsäure verhält sich bei der Einwirkung von Kalihydrat wie das Monochlorid der Glycolsäure $\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}$; an die Stelle des Chlors tritt die Gruppe HO : es entsteht Glycolsäure. Wenn wir die Monochloressigsäure mit Ammoniak behandeln, so können wir die Bildung des Glycins in ähnlicher Weise betrachten : an die Stelle des Chlors in dem Monochlorid der Glycolsäure tritt die Gruppe NH_2, es entsteht das Monoamid der Glycolsäure $\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}$ *). Wenn auf das Glycin salpetrige Säure einwirkt, so bildet sich Glycolsäure, indem an die Stelle von NH_2 die Gruppe HO tritt.

Die Glycolaminsäure verhält sich wahrscheinlich wie das Anhydrid des sauren glycolsauren Ammoniaks :

saures glycols. Ammoniak — Glycolaminsäure

$$\begin{matrix}C_2H_2O\\H_5\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}N\\O_2\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}C_2H_2O\\H_3\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}N\\O\end{matrix}$$

Sie bildet sich durch directe Vereinigung des Glycolsäureanhydrids mit Ammoniak. Bei längerer Berührung oder beim Kochen mit Wasser wird sie sich in saures glycolsaures Ammoniak verwandeln, wie dieſs bei anderen Aminsäuren ebenfalls zu geschehen pflegt.

---

*) Die Bildung des Alanins nach Strecker's Methode läſst sich vielleicht so auffassen :

Aldehydammoniak — Alanin

$$\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_2[H_3(CHO)]\\H\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}$$

Die Glycine scheinen sich nach vorläufigen Versuchen nicht zu bilden, wenn man die reinen Aldehyde mit Blausäure und Salzsäure kocht.

Wenn die Glycine (also auch das Leucin) nicht die Aminsäuren sind, so ist voraussichtlich der Bopp'sche Körper auch nicht das Imid der Leucinsäure, sondern das Isomere desselben. Man darf ihm daher auch nicht den Namen Leucinsäureimid beilegen; so lange bis seine Natur genauer erforscht ist, wird die Bezeichnung „Bopp'sche Substanz" ausreichen.

Ich bin weit davon entfernt hier Ansichten über den chemischen Character der Glycine und Glycolaminsäuren aufstellen zu wollen; ich möchte für jetzt nur, weil man in neuerer Zeit dazu hinneigt, die Glycine und ihre Isologen ohne Weiteres als die wahren Aminsäuren anzusehen, *daran erinnern*, dafs sehr wahrscheinlich eine Verschiedenheit zwischen diesen Körperreihen existirt. Dagegen behalte ich mir vor, auf experimentellem Wege weitere Beweise für diese Verschiedenheit zu suchen und vielleicht auch über deren Ursachen einigen Aufschlufs zu erlangen. Die genannten Körperreihen sowie die entsprechenden Glycol- und Oxysäuren sind, besonders in Beziehung auf homologes und isomeres *) Verhalten, noch viel zu wenig studirt, als dafs man jetzt schon daran denken könnte, jene Ursachen auffinden zu wollen; ich bitte defshalb auch, die oben angedeuteten Formeln nur für das zu nehmen, was sie sein sollen: Ausdrücke einzelner Reactionen und Relationen.

*) Es ist nicht unmöglich, dafs es zweierlei Glycolsäuren giebt (Milchsäure, Fleischmilchsäure); es ist sogar nicht unmöglich, dafs es Glycolsäuren giebt, welche von dem Aethylen und seinen Homologen, und andererseits isomere hiervon, welche von dem Aethyliden und seinen Homologen deriviren, und dafs vielleicht die Glycine in nächster Beziehung zu den letzteren stehen. Es ist defshalb vor Allem nöthig, das Verhalten der Säuren, welche aus den Glycolen durch Oxydation entstehen, mit dem Verhalten der aus den Glycinen gebildeten zu vergleichen und besonders von beiden Säuren die Aminsäuren (und Imide) darzustellen.

Ueber Kreatinin;

von Dr. *C. Neubauer.*

A. *Ueber den Kreatiningehalt des normalen Harns.*

Unter den vielen stickstoffhaltigen Körpern, die wir als Producte der regressiven Stoffmetamorphose kennen, gehört unstreitig das Kreatinin mit zu den interessantesten, allein über seine physiologische Bedeutung sind wir jetzt noch vollkommen im Dunkeln, ja nicht einmal die Mengen kennen wir, die unter gewöhnlichen Verhältnissen von einem gesunden Menschen innerhalb 24 Stunden entleert werden. Die Analyse des Harns hat bis jetzt diesen Körper nicht berücksichtigt, obgleich die Schwerlöslichkeit des Kreatininchlorzinks in starkem Weingeist immerhin ein geeignetes Mittel ist, diese Base von anderen Körpern mit einiger Schärfe zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Man glaubte bis jetzt, die im Harn normal vorkommenden Mengen seien so gering, dafs an eine quantitative Bestimmung nicht zu denken sei, allein Versuche, die ich schon vor längerer Zeit anstellte, gaben mir den zweifellosen Beweis, dafs die im Harn normal vorkommenden Kreatininmengen nicht geringer sind, als die der Harnsäure, ja letztere wohl noch übersteigen. Ich fand darin eine Aufforderung, diesem höchst interessanten Stoff meine Aufmerksamkeit zuzuwenden, der sicherlich eben solche Beachtung verdient, wie der Harnstoff und die Harnsäure. — Die hohe Bedeutung, die der Harnsäure in der Arthritis zuerkannt wird, läfst die Hoffnung aufkommen, dafs auch die übrigen im Harn vorkommenden stickstoffhaltigen Körper eine ähnliche Bedeutung in gewissen pathologischen Zuständen haben, wie sie der Harnsäure in der Gicht wohl nicht mehr ganz abgesprochen werden kann. Ich habe hier in Wiesbaden an den verschiedensten Personen aus allen Himmels-

gegenden die unumstöfsliche Gewifsheit erlangt, dafs die Harnsäure in der chronischen Gicht constant verringert ist, ja in den meisten Fällen so sehr, dafs auf Zusatz von Salzsäure auch nicht ein Krystall aus dem Harn sich ausscheidet. Nach kürzerem oder längerem Gebrauch unserer in der Gicht ja so höchst wichtigen Thermen ändert sich dieser Zustand nun bald; der Harn wird im Ganzen reicher an fixen Bestandtheilen und Harnsäure stellt sich oft in bedeutender Menge ein. Es ist diefs das Resultat von vielen Beobachtungen, wozu die exquisiten Gichtexemplare, die jährlich hier Hülfe bei unseren Thermen suchen und finden, mir, durch die Freundlichkeit und das wissenschaftliche Streben vieler unserer Aerzte, reichliches Material lieferten. Diese meine langjährigen Beobachtungen stimmen mit den Angaben Garrod's (Lond. med. Gaz. V, 31, S. 88), Ranke's (Beobachtungen und Versuche über die Ausscheidung der Harnsäure; München 1858; Diss. pro facultate legendi) und Lehmann's (Lehrbuch der physiologischen Chemie Bd. I, S. 201) vollkommen überein.

Die Mengen der zur Ausscheidung kommenden Harnsäure werden von der eingenommenen Nahrung wenig oder gar nicht modificirt, sondern scheinen nur von besonderen inneren Zuständen des Organismus abzuhängen, so dafs dieser Körper in der That alle Beachtung der Aerzte und Physiologen verdient. Allein die Mengen der normal entleerten Harnsäure sind an und für sich gering und selten überschreitet die 24stündige Quantität 0,5 Grm. Es unterliegt wohl keinem Zweifel: andere im Harn vorkommende und in gröfserer Menge als die Harnsäure sich findende Stoffe haben sicherlich ähnliche physiologische Bedeutung, und zu diesen, in nicht gar geringen Mengen entleerten Körpern gehört denn auch das Kreatinin, mit dessen quantitativer Bestimmung ich mich in der letzteren Zeit vielfach beschäftigt habe.

Kreatinin findet sich im Muskelsaft wie im Harn; in letzterem glaubte Liebig auch Kreatin annehmen zu dürfen, bezeichnete jedoch die Kreatininmengen als ungleich bedeutender, als die des Kreatins. Heintz hat nun schon im Jahre 1849 (Pogg. Ann. LXXIV, 125) durch eine sehr gründliche und umsichtige Untersuchung den Beweis geliefert, *dafs im Harn kein fertig gebildetes Kreatin vorkommt, sondern dafs das bei der Zersetzung der Chlorzinkverbindung immer gefundene Kreatin sich durch Aufnahme von 2 HO aus dem Kreatinin regenerirt.* In der That, aus dem Harn wird durch Chlorzink nur Kreatininchlorzink gefällt, welches frei von Kreatin ist, denn letzteres giebt bekanntlich mit Chlorzink keinen Niederschlag, wohl aber beim Kochen, wobei es jedoch in Kreatinin übergeht.

Dafs die Ansicht von Heintz richtig ist, hat in der letzten Zeit sowohl Liebig wie Dessaignes bestätigt; Kreatin kann eben so durch Verlust von 2 Aeq. Wasser in Kreatinin übergehen, als wie es sich durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser aus Kreatinin regeneriren läfst. Liebig erhielt aus altem, mit Kalkmilch lange gestandenen Harn von Hunden nur Kreatin, aus frischem dagegen nur Kreatinin. Reines Kreatinin in Lösung mit Kalkmilch versetzt, lieferte nach 8 Monaten eine reichliche Krystallisation von Kreatin. Dessaignes (Journ. pharm. [3] XXXII, 41) hat ferner durch directe Versuche (wie früher auch schon Heintz) nachgewiesen, dafs die mit *reinem Kreatinin* dargestellte Zinkverbindung in kleiner Menge zersetzt nur Kreatin, in gröfserer Quantität dagegen ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin liefert.

Ueber die Mengen von Kreatinin, die mit einem normalen Harn innerhalb 24 Stunden entleert werden, fehlen bis jetzt alle und jede Bestimmungen und eben so wissen wir bis jetzt über den Ursprung und die physiologische Bedeutung

dieser merkwürdigen Base nichts Bestimmtes. Da im Harn sich nur Kreatinin findet, so kann man wohl annehmen, dafs das Kreatin der Muskeln theils schon im Muskel selbst, theils im Blute in Kreatinin übergeht und so zur Ausscheidung gelangt. Allein Lehmann hebt mit Recht hervor, dafs weitere Untersuchungen noch entscheiden müssen, ob das Kreatin nur in Kreatinin übergeht, um ausgeschieden zu werden, oder ob es auch, wofür einigermafsen seine Spaltung in Harnstoff und Sarkosin durch Kochen mit Barytwasser spricht, zur Harnstoffbildung mit beiträgt. Dessaignes ist freilich sogar nicht abgeneigt, anzunehmen, dafs die Flüssigkeit der Muskeln eben so wie der Harn nur Kreatinin enthalte, welches durch die längere Einwirkung der Wärme in der neutralen Flüssigkeit zum Theil in Kreatin übergehe. Allein diese Ansicht möchte ich nicht theilen; Städeler's neue Methode, Auspressen des Fleisches mit Alkohol u. s. w., liefert das Kreatin so schnell und so rein, dafs man wohl schwerlich in so kurzer Zeit eine Zersetzung das gröfsten Theils des Kreatinins in Kreatinin annehmen kann und darf. Wie dem auch sein mag, jedenfalls haben wir vor der Hand, und zwar überwiegend aus rein chemischen Gründen, die nächste Quelle des mit dem Harn entleerten Kreatinins in dem Kreatin der Muskel zu suchen, und unsere nächste Aufgabe bleibt immer, zuerst die normal entleerten Mengen zu bestimmen und weiter zu untersuchen, welche Vermehrung oder Verminderung diese normalen Mengen unter gewissen physiologischen und pathologischen Verhältnissen erleiden.

Ich beschäftigte mich zuerst mit der quantitativen Bestimmung der in 24 Stunden unter gewöhnlichen Verhältnissen, bei gemischter Kost, normal entleerten Kreatininmengen. Verdampft man sehr grofse Mengen von Harn zur Darstellung von Kreatinin, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs ein Theil des im Harn als solches enthaltenen Kreatinins

bei der langen Einwirkung der Wärme in Kreatin übergeht und sich so der Ausscheidung durch Chlorzink entzieht. Dessaignes hat daher einige wenige quantitative Bestimmungen ausgeführt, um zu sehen, wie grofse Mengen von Kreatinin aus Harn überhaupt erhalten werden können. Dessaignes nahm jedoch zu diesen Versuchen nur concentrirten Morgenharn und erhielt aus 200 CC. desselben 0,655 Grm. rohes Kreatininchlorzink, entsprechend 327 Grm. auf 100 Liter Harn. Bei früheren Versuchen wurden nur 143 Grm. und ein anderes Mal 266 Grm. der Chlorzinkverbindung auf 100 Liter Harn gefunden. Diese Versuche sind jedoch nicht geeignet, die 24stündigen Quantitäten von Kreatinin zu bestimmen, und weitere diese Frage betreffende Angaben habe ich nicht auffinden können. (Die in neuester Zeit von Schottin gelieferte, diesen Gegenstand mit betreffende Abhandlung wird weiter unten berücksichtigt werden.)

Das zu den folgenden Versuchen dienende Kreatinin stellte ich mir in grofser Menge aus Menschenharn dar. Ich habe dabei in der Hauptsache das Liebig'sche Verfahren eingehalten, das freilich bei gröfseren Mengen von Harn, da wo es sich um die Verarbeitung von vielen hundert Pfunden handelt, etwas umständlich und zeitraubend ist. Ich zog es daher vor, den frischen Harn (es wurden im Ganzen von mir über 1000 Pfund verarbeitet, die ich theils im Laboratorium, theils in der Militärcaserne im Schwefelsäureballon auffangen liefs) über freiem nicht zu starkem Feuer bei einer der Siedehitze nahen Temperatur auf $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ möglichst schnell einzudampfen. Die concentrirte Flüssigkeit wurde darauf mit Chlorcalcium und Kalkmilch ausgefällt und die nach 24 Stunden mit einem Heber und durch Filtration gewonnene Mutterlauge auf dem Sandbade bei sehr mäfsiger Temperatur weiter, bis zum Herauskrystallisiren des Kochsalzes, verdunstet. Die Ausscheidung des Kreatinins geschah nun in der stark con-

centrirten syrupdicken Mutterlauge mit etwa dem 30sten Theil einer sehr dicken, von freier Salzsäure vollkommen freien Chlorzinklösung. Der nach 3 bis 4 Wochen entstandene Krystallbrei wurde mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen und getrocknet; die Zersetzung der Verbindung geschah mit frisch bereitetem Bleioxydhydrat nach bekannter Methode, die Trennung des hierbei sich immer bildenden Kreatins von der Hauptmasse, dem Kreatinin, schliefslich durch Alkohol. — Die Ausbeute ist eine reichliche, und da man das Kreatinin ja, wie Liebig gefunden hat, leicht in Kreatin überführen kann, so möchte auch zur Gewinnung dieses Körpers der Harn, den man leicht in jeder Menge aus Casernen beziehen kann, immerhin das billigste Material abgeben. — Ich erhielt aus etwa 1000 Pfund Urin im Ganzen nicht mehr als 250 Grm. bei 100° getrocknetes, wenig gefärbtes Kreatininchlorzink. Eine zweite gröfsere Harnmenge (genau 2000 Pfund), ebenfalls in Casernen aufgefangen, verarbeitete auf meinen Wunsch mein Freund, Herr Hofapotheker Rüdiger in Bad Homburg, und seiner Güte und Freundlichkeit verdanke ich eine grofse Menge des rohen Kreatininchlorzinks. Rüdiger erhielt aus 2000 Pfund Urin etwas über 400 Grm. rohes, wenig gefärbtes Kreatininchlorzink, welches mir derselbe mit grofser Bereitwilligkeit zur Disposition stellte. Aus 3000 Pfund Harn wurden also circa 650 Grm. Kreatininchlorzink erhalten, woraus sich, wenn man die tägliche Urinmenge zu 3 bis 4 Pfund annimmt, etwa 0,85 Grm. pro 24 Stunden berechnet, entsprechend 0,53 Grm. reines Kreatinin. Diese Zahlen können auf Schärfe keinen grofsen Anspruch machen, da durch die sehr lange Einwirkung der Wärme sicherlich ein Theil des Kreatinins zersetzt, oder in Kreatin übergegangen sich der Fällung durch Chlorzink entzogen hat.

Quantitative Kreatininbestimmungen mit Chlorzink.

a. *Darstellung von reinem Kreatinin.* — Die Darstellung von chemisch reinem Kreatinin, ohne Beimischung von Kreatin, ist nicht ganz leicht. Wendet man zur Trennung beider Körper nicht ganz starken Weingeist an, vermeidet man beim Digeriren nicht alles Erwärmen, so geht immer ein Theil des Kreatins mit in Lösung und die quantitative Bestimmung mit Chlorzink giebt, eben weil Kreatin durch Chlorzink nicht gefällt wird, mit solchem Präparat ausgeführt immer zu niedere Resultate. Ich erhielt mit solchem Kreatinin immer nur 96 bis 97 pC. des ursprünglich genommenen Kreatinins, als Kreatininchlorzink gewogen, wieder. Zu den weiteren Bestimmungen wurde daher das Kreatinin auf folgende Weise gereinigt: Das durch zweimaliges Umkrystallisiren aus erhitztem Weingeist erhaltene Kreatinin wurde auf's Feinste zerrieben und in 90procentigen Weingeist nach und nach unter Umschütteln im Ueberschufs eingetragen. Nach 24stündigem Digeriren bei einer Temperatur von 15 bis 20° C. wurde das klare Filtrat zuerst vom Alkohol durch Destillation im Wasserbade befreit, darauf bis zur beginnenden Krystallisation verdunstet, und die nach 24 Stunden erhaltenen Krystalle mit Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet zur Analyse benutzt.

Zur Prüfung auf Reinheit wurden von dem so zu verschiedenen Malen dargestellten reine Kreatinin Stickstoffbestimmungen gemacht:

1. 0,2478 Grm. Kreatinin bei 100° getrocknet gaben 0,0924 Grm. N. Daraus berechnen sich 37,28 pC. N.
2. 0,246 Grm. gaben 0,09135 Grm. N, entsprechend 37,13 pC. N.
3. 0,2286 Grm. gaben 0,08505 Grm. N., entsprechend 37,2 pC. N.

Die Formel $C_8H_7N_3O_2$ verlangt 37,17 pC. N.

b. *Quantitative Kreatininbestimmungen.* — 0,8938 Grm. des nach a. gereinigten und durch die Stickstoffbestimmung

geprüften Kreatinins wurden in 2 bis 3 CC. HO gelöst und mit absolutem Alkohol auf 160 CC. verdünnt. Je 50 CC. dieser Lösung, in welchen also 0,2793 Grm. Kreatinin gelöst waren, wurden abgemessen und durch Zusatz von $^1/_2$ CC. einer weingeistigen Chlorzinklösung von 1,195 spec. Gew. gefällt. Nach 48stündigem Stehen im Keller wurde der entstandene Niederschlag mit der Vorsicht auf ein bei 100° getrocknetes Filter gebracht, dafs zum Aufbringen des Niederschlags immer wieder das erst erhaltene Filtrat genommen wurde. Das Auswaschen mit absolutem Weingeist wurde erst begonnen, nachdem die Mutterlauge vollkommen abgelaufen war. Nach dem Trocknen bei 100° ergaben sich folgende Resultate :

1. 0,2793 Grm. Kreatinin gaben 0,4438 Grm. Kreatininchlorzink, entsprechend 99,2 pC..
2. 0,2793 Grm. Kreatinin gaben 0,4429 Grm. Kreatininchlorzink, entsprechend 99,0 pC.
3. 0,2793 Grm. Kreatinin gaben 0,4439 Grm. Kreatininchlorzink, entsprechend 99,2 pC.

Zum Ueberfluſs wurde noch von dem hierbei aus weingeistiger Lösung erhaltenen Kreatininchlorzink eine Stickstoffbestimmung gemacht :

0,3453 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,0798 Grm. N; entsprechend 23,1 pC. N, während die Rechnung 23,21 pC. verlangt. — 100 Theile Kreatininchlorzink bei 100° getrocknet entsprechen demnach 62,44 pC. Kreatinin.

Aus den obigen Bestimmungen geht also hervor, dafs die Kreatininbestimmung mit Chlorzink der Kalibestimmung mit Platinchlorid an Genauigkeit ziemlich gleichkommt. — In starkem Alkohol ist die Löslichkeit des reinen Kreatininchlorzinks in der That sehr gering; einige direct ausgeführte Bestimmungen gaben folgende Resultate :

Chemisch reines, aus weingeistiger Lösung gefälltes Kreatininchlorzink wurde im Ueberschufs mit frisch rectifi-

cirtem Alkohol von 98 pC. mehrere Tage bei einer Temperatur von 15 bis 20° C. digerirt und von dem klaren Filtrat 32,26 Grm. in einer gewogenen Platinschale vorsichtig zur Trockne verdunstet. Bei 100° C. getrocknet wog der Rückstand 0,0035 Grm. Es löst sich demnach 1 Thl. Kreatininchlorzink in 9217 Thl. Alkohol von 98 pC.

Zu einem zweiten Versuch wurde 87procentiger Alkohol genommen. 63,17 Grm. Filtrat lieferten nach dem Verdunsten und Trocknen bei 100° C. 0,011 Grm. Rückstand; demnach löst sich 1 Thl. Kreatininchlorzink in 5743 Grm. Alkohol von 87 pC.

c. *Quantitative Kreatininbestimmungen in Harn.* — Nachdem ich mich durch die obigen Versuche von der Brauchbarkeit der quantitativen Bestimmung des Kreatinins durch Chlorzink überzeugt hatte, versuchte ich die Bestimmung der innerhalb 24 Stunden mit dem Harn normal entleerten Mengen. — Nach mehreren Versuchen, deren Einzelheiten ich hier übergehe, blieb ich schliefslich bei folgendem Verfahren stehen:

300 CC. des innerhalb 24 Stunden gesammelten, gemischten und genau gemessenen Harns versetzt man mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction und fügt so lange Chlorcalciumlösung hinzu, als noch ein Niederschag entsteht. Nach 1 bis 2 Stunden wird die Flüssigkeit abfiltrirt, Filtrat und Waschwasser möglichst schnell im Wasserbade bis fast zur Trockne verdunstet und noch warm mit 30 bis 40 CC. Weingeist von 95 pC. vermischt. Die gründlich gemischte Masse bringt man darauf in ein Becherglas, spült die Schale mit kleinen Mengen Weingeist nach und läfst zur völligen Ausscheidung alles Fällbaren 4 bis 5 Stunden in der Kälte stehen. Die Flüssigkeit filtrirt man darauf durch ein mög-

lichst kleines Filterchen, bringt endlich den Niederschlag auch darauf und wascht, nachdem erstere vollständig abgelaufen ist, mit kleinen Mengen Weingeist nach. Ist das gesammte Filtrat viel über 50 CC. geworden, so läfst man es auf einer heifsen Eisenplatte bis auf 40 bis 50 CC. verdunsten. Nach vollständigem Erkalten setzt man jetzt $^1/_2$ CC. einer alkalischen, absolut säurefreien Lösung von Chlorzink (spec. Gew. 1,2) hinzu, rührt längere Zeit stark um, was die Ausscheidung aufserordentlich befördert und läfst darauf 3 bis 4 Tage mit einer Glasplatte bedeckt im Keller stehen. Nach Ablauf dieser Zeit bringt man die Krystallisation auf ein zwischen zwei Uhrgläsern gewogenes, getrocknetes Filter und benutzt zum Aufspülen immer wieder das erst erhaltene Filtrat. Ist alles Kreatininchlorzink auf das Filter gebracht, so wascht man, sobald alle Mutterlauge vollständig abgelaufen ist, so lange mit kleinen Mengen Weingeist aus, bis dieser farblos abläuft und nicht mehr auf Chlor reagirt. — Das Auswaschen sei gründlich, aber nicht unnütz lange. — Das Filtrat mit dem Kreatininchlorzink wird schliefslich bei 100° getrocknet und zwischen Uhrgläsern gewogen.

Nach dieser Methode erhielt ich bei meinem eigenen Harn die folgenden Resultate. Zuvor sei bemerkt, dafs ich in einem Alter von 30 Jahren stehe; meine Körperlänge ist 174 Cm.; mein Körpergewicht 54,5 Kilogrm.; meine Respirationsgröfse 3800 CC. Meine Lebensweise ist eine sehr geregelte; die Nahrung gemischt, aber proteïnreich. — Schlaf 7 Stunden, Bewegung im Freien 1 bis 2 Stunden. — Die Bestimmungen wurden im Mai und Juni des Jahres 1860 ausgeführt.

Harnmenge in 24 Stunden	300 CC. gaben Kreatininchlorzink	Kreatininmenge in 24 Stunden
1150 CC.	0,432 Grm.	1,034 Grm.
1000 „	0,535 „	1,113 „
1800 „	0,203 „	0,760 „
1650 „	0,370 „	1,270 „
1500 „	0,380 „	1,186 „
1650 „	0,353 „	1,212 „
1600 „	0,4055 „	1,350 „
1680 „	0,3575 „	1,250 „
1600 „	0,305 „	1,016 „
1560 „	0,316 „	1,026 „
1700 „	0,3795 „	1,342 „
1860 „	0,302 „	1,169 „
1650 „	0,356 „	1,223 „
1760 „	0,3215 „	1,178 „
1700 „	0,3706 „	1,311 „
1600 „	0,387 „	1,288 „
1900 „	0,275 „	1,087 „

Es wurden demnach von mir bei gemischter proteïnreicher Kost und unter normalen Verhältnissen innerhalb 24 Stunden mit einer Urinmenge von 1609 CC. durchschnittlich etwa 1,166 Grm. Kreatinin entleert. Auf ein Kilogrm. Körpergewicht also 0,0214 Grm. Kreatinin.

d. *Physikalisches und chemisches Verhalten des bei den obigen Bestimmungen aus dem Harn erhaltenen Kreatininchlorzinks.* — Scheidet man aus wässerigem Harnextract das Kreatinin mit Chlorzink ab, so erhält man die Verbindung meistens in dunklen warzenförmigen Massen, an denen man selbst unter dem Mikroscop kaum eine krystallinische Structur wahrnehmen kann. Zuweilen aber sieht man auch hier deutlichere Krystalldrusen, feine Nadeln, die zu besen-, stern- und igelartigen Massen vereinigt sind. Aus alkoholischem Harnextract, mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung von Chlorzink abgeschieden, erhält man jedoch das Kreatininchlorzink immer als schwach gelbliches Pulver, welches sich unter dem Mikroscop als gelblich durchscheinende, scharf contourirte Kugeln von verschiedener Gröfse zeigt, an denen man bei starker Vergröfserung (400) eine concentrische

Streifung mit Schärfe wahrnehmen kann. Löst man von diesem Pulver in heifsem Wasser, so lassen sich leicht regelmäfsigere Formen unter dem Mikroscop erzeugen. Von der fast vollständig erkalteten Lösung bringt man zu diesem Zweck einen Tropfen auf ein Objectgläschen, legt ein Stückchen eines leinenen Fadens hinein, doch so, dafs das eine Ende des letzteren vollkommen trocken bleibt. Nachdem darauf die Flüssigkeit um die Hälfte des Fadens mit einem Deckgläschen bedeckt ist, befeuchtet man das freie Ende mit einem Tröpfchen Chlorzinklösung, die sich nach einiger Zeit durch Capillarität mit der Flüssigkeit unter dem Deckgläschen mischen wird und bald wird man nun zu beiden Seiten des Fadens regelmäfsige Krystalldrusen, wie sie dem Kreatininchlorzink characteristisch sind, entstehen sehen. Ich habe mich dieser Methode in der letzteren Zeit häufig bedient, um Krystallisationen unter dem Mikroscop auf Zusatz eines Reagens, z. B. beim salpetersauren Harnstoff, zu erzeugen.

Zur Beurtheilung der Reinheit des bei den obigen Bestimmungen erhaltenen, schwach gelb gefärbten Kreatininchlorzinks sammelte ich dasselbe von den ersten 6 und von den folgenden 11 Bestimmungen zur Ausführung folgender Analysen :

1. Substanz von 1 bis 6.

1. 0,390 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,0854 Grm N, entsprechend 21,9 pC. N.
2. 0,377 Grm. gaben 0,0826 Grm. N, entsprechend 21,9 pC. N.
3. 0,561 Grm. wurden in Salpetersäure gelöst und das Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es wurden erhalten 0,414 Grm. AgCl, entsprechend 0,10234 Grm. Cl, gleich 18,3 pC. Cl.

2. Substanz 6 bis 17.

1. 0,3968 Grm. gaben 0,0861 Grm. N; entsprechend 21,7 pC. N.
2. 0,9752 Grm. lieferten 0,730 Grm. AgCl; entsprechend 18,5 pC. Cl.

Im Mittel aus diesen Analysen ergiebt sich also in dem, bei den obigen Kreatininbestimmungen im Harn erhaltenen

Kreatininchlorzink 21,8 pC. N und 18,4 pC. Cl, während das chemisch reine 23,21 pC. N und 19,59 pC. Cl verlangt. Es müssen also der Rechnung nach auf 21,8 pC. N 18,41 pC. Cl kommen (23,21 : 19,59 = 21,8 : X = 18,41), ein Verhältnifs, welches also die obigen Analysen auch ergaben.

Diese Analysen lassen auf die Reinheit des gewogenen, bei den obigen Bestimmungen erhaltenen Kreatininchlorzinks zurückschliefsen. Legt man den gefundenen Stickstoff- und Chlorgehalt zum Grunde, so enthält das Product nahehin 94 pC. reines Kreatininchlorzink, und die oben als normal gefundene Menge von Kreatinin für 24 Stunden ist daher etwas zu hoch. Rechnen wir hiernach die gefundenen 1,166 Grm. um, so ergiebt sich für *eine Harnmenge von durchschnittlich 1609 CC. ein Kreatiningehalt von 1,120 Grm. für 24 Stunden bei gemischter Kost und normalem Zustande. Auf 1 Kilogrm. Körpergewicht kommt demnach 0,02055 Grm. Kreatinin.*

e. *Kreatininbestimmungen bei anderen Personen.* — So weit war ich mit meiner Arbeit gekommen, als eine Abhandlung ähnlichen Inhaltes von Schottin im Archiv der Heilkunde von Wagner, Jahrg. I, Heft 5, Seite 417, erschien. Die daselbst niedergelegten Beobachtungen, die 24stündige normale Ausscheidung von Kreatinin betreffend, waren für mich im höchsten Grade befremdend.

Schottin sagt daselbst:

„Die meisten Lehrbücher der physiologischen Chemie führen den Kreatiningehalt des Harns als einen normalen Bestandtheil an. Allein da ich nirgends in der Literatur bestimmte Angaben über die tägliche Ausscheidung weder eines gesunden noch pathologischen Organismus fand, so sah ich mich genöthigt, um zur Beurtheilung pathologischer Mengen eine sichere Basis zu erlangen, verschiedene normale wie pathologische Secrete der Untersuchung zu unterwerfen.

„Zunächst unterwarf ich meinen eigenen Harn der chemischen Untersuchung auf Kreatinin und befolgte im Allgemeinen die schon bekannten Methoden, indem ich den Harn eindampfte, mit Spiritus extrahirte, das Extract nach Verdunstung des Spiritus entweder mit Barythydrat oder essigsaurem Bleioxyd behandelte, nach Entfernung des überschüssigen Blei's und Baryts zur Syrupconsistenz verdunstete, mit starkem Alkohol fällte, das alkoholische Extract zur Syrupconsistenz verdunstete und aus diesem dann die Kreatininchlorzinkverbindung darzustellen versuchte.

„Ich benutzte zur Untersuchung meines Urins in allen Fällen die in 30 Stunden gesammelte Menge und fand darin bei gemischter Kost nur mikroscopische Mengen Kreatinin.

„Eine zweite Untersuchung bei einer 30 Stunden streng befolgten rein vegetabilischen Kost ergab keine Spur von Kreatinin und selbst als ich bei einem dritten Versuch bei rein vegetabilischer Kost binnen 24 Stunden einen halben Gramm Kreatin einnahm, konnte ich keine Spur von Kreatinin auffinden. Ein vierter Versuch bei fast rein animalischer Kost ergab 0,086 Grm. Kreatinin."

Diese von Schottin erhaltenen Resultate stimmen mit den meinigen gar nicht überein. Ich selbst entleerte, in einem Alter von 30 Jahren, ziemlich constant innerhalb 24 Stunden bei gemischter, allerdings proteïnreicher Kost etwa, wie die obigen Bestimmungen zeigten, 1 Grm. Kreatinin, während Schottin unter ähnlichen Verhältnissen aus seinem Urin nur mikroscopische Spuren erhielt. Ich sah mich in Folge dieser Abhandlung veranlafst, zunächst Kreatininbestimmungen bei anderen Personen auszuführen, wozu es mir auch nicht an Gelegenheit fehlte.

Ich lasse die erhaltenen Resultate hier folgen :

1. *Herr F., einige zwanzig Jahre alt, von kräftiger Constitution. Chemiker.* Harnmenge 1200 CC., Kreatiningehalt 0,852 Grm.

2. *P. S., Alter 23 Jahr, Laboratoriumsdiener, kräftiger gesunder Körperbau,* hatte die Gewohnheit beim Essen sehr viel Wasser zu trinken. Harnmenge 2650 CC., Kreatiningehalt 0,888 Grm.; Harnmenge 1940 CC., Kreatiningehalt 0,820 Grm.

3. *Soldat S., 22 Jahre alt.* Harnmenge 1100 CC., Kreatingehalt 0,795 Grm.

4. *Ein Knabe von 8 Jahren.* Harnmenge 1000 CC., Kreatiningehalt 0,427 Grm.

5. *PP., an Bright'scher Krankheit leidend.* Der Harn enthielt sehr viel Epithelien verschiedener Form und eine nicht unbedeutende Menge hyaliner Cylinder, die mit Fettkörnchen und fettig degenerirten Epithelien besetzt waren. Im Sediment fanden sich aufserdem sehr vereinzelte, in der Form gut erhaltene Blutzellen. Die 24stündige Harnmenge betrug 2000 CC. von 1,015 spec. Gewicht und 14,3 Grm. Albumin. Die gewöhnlichen Harnbestandtheile waren in folgender Menge vorhanden: Harnstoff = 21,4 Grm., Harnsäure 0,14 Grm. Chlornatrium 5,6 Grm. Phosphorsäure 1,23 Grm. Gesammtmenge der fixen Bestandtheile 49,83 Grm. Kreatinin wurde 0,886 Grm. erhalten.

Ich kann mir diese Abweichungen zwischen meinen und den von Schottin erhaltenen Resultaten nicht anders erklären, als dafs Schottin bei der von ihm befolgten Methode durch das sehr häufige Abdampfen und Behandeln in der Wärme (die erhaltenen Auszüge des ersten Extracts wurden noch dreimal zur Syrupconsistenz verdunstet) das Kreatinin mehr oder weniger in Kreatin übergeführt hat, welches bekanntlich durch Chlorzink nicht gefällt wird und sich also der quantitativen Bestimmung nach dieser Methode entzieht. Weitere Bestimmungen des Kreatiningehalts des Harns bei verschiedener Lebensweise, Fleischkost, Pflanzenkost, zu verschiedenen Tageszeiten, und ebenso über den Kreatiningehalt des Harns bei innerlichem Gebrauch von Kreatin und Kreatinin werde ich seiner Zeit folgen lassen.

B. *Zur Chemie des Kreatinins.*

1. *Kreatinin-Chlorcadmium.* — Versetzt man eine concentrirte Lösung von reinem Kreatinin mit einer gleichfalls concentrirten Lösung von neutralem Chlorcadmium, so entsteht sogleich oder nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroscop als feine Nadeln sich zeigt. Nimmt man die Mischung beider Lösungen etwas verdünnter und heifs vor, so krystallisirt die Verbindung beim Erkalten massenhaft in ziemlich grofsen, concentrisch gruppirten, dünnen säulenförmigen Krystallen heraus. Die Verbindung zeichnet sich durch einen starken Glanz aus; die Krystalle zind zimlich hart und verlieren bei 100° getrocknet ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit nicht. In Wasser sind sie ungleich löslicher als die Chlorzinkverbindung.

Die folgenden Analysen wurden mit einem Präparat gemacht, welches sich beim Abkühlen und 24stündigem Stehen einer heifsen Lösung von Kreatinin und Chlorcadmium, die auf 1 Aeq. Kreatinin wenig über 1 Aeq. CdCl enthielt, massenhaft ausgeschieden hatte.

1. 0,448 Grm. bei 100° getrocknet wurden in Wasser unter Zusatz von etwas NO^5 gelöst und das Chlor mit AgO, NO^5 gefällt. Es wurden erhalten 0,3154 Grm. AgCl.
2. 0,4126 Grm. lieferten ebenso behandelt 0,290 Grm. AgCl.
3. 0,5014 Grm. Substanz wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und das Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt. Es wurden erhalten 0,177 Grm. CdS.
4. 0,492 Grm. lieferten ebenso behandelt 0,172 Grm. CdS.
5. 0,3094 Grm. gaben beim Verbrennen mit Natronkalk 0,06335 Grm. N, entsprechend 20,475 pC. N = 55,11 pC. Kreatinin.
6. 0,3088 Grm. lieferten ebenso behandelt 0,06335 Grm. N, entsprechend 20,515 pC. N = 55,2 pC. Kreatinin.

Aus diesen Analysen berechnet sich die Formel $C_8H_7N_3O_2$ + CdCl, so dafs diese Verbindung entsprechend der Chlorzinkverbindung zusammengesetzt ist.

		berechnet	gefunden	
C_8	48			
H_7	7	55,26	55,11	55,20
N_3	42			
O_2	16			
Cd	56	27,38	27,45	27,19
Cl	35,5	17,36	17,40	17,37
	204,5	100,00.		

Das Chlorcadmium scheint mehrere Verbindungen mit dem Kreatinin einzugehen. Als ich eine Mischung von Kreatinin und Chlorcadmium, die in der Kälte keine Krystalle absetzte, langsam über Schwefelsäure verdunsten liefs, bildeten sich allmälig grofse Krystalldrusen von starkem Glanz, die aber bei 100° C. trüb wurden und zu einem weifsen Pulver zerfielen. Die Chlorbestimmung gab 16,01 und 15,99 pC. Chlor; die Cadmiumbestimmung 25,4 und 25,31 pC. Cadmium. Eine Verbindung von der Formel $C_8H_7N_3O_2 + CdCl$, 2 HO verlangt 25,2 pC. Cadmium und 15,96 pC. Chlor. Ich habe diese Verbindung, die ich in verhältnifsmäfsig geringer Menge erhielt, nicht weiter untersucht.

2. *Salpetersaures Kreatinin-Quecksilberoxyd.* — Beim Vermischen einer stark concentrirten Lösung von reinem Kreatinin mit einer gleichfalls concentrirten, möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht beim Zusatz der ersten Tropfen kein Niederschlag und erst nachdem eine gewisse Menge der Quecksilberlösung zugesetzt ist, giebt ein Tropfen der Mischung auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Sodalösung vermischt eine rein weifse Fällung, die sich in einem Ueberschufs der Natronlösung leicht wieder löst. Fährt man mit dem Zusatz der Quecksilberlösung so lange fort, bis endlich ein Tropfen der Mischung mit Soda geprüft eine gelbliche Reaction zeigt, so wird jetzt sehr bald, oder auch schon früher für den Fall, dafs die Lösungen concentrirt genug und die Quecksilberlösung möglichst säurefrei waren, Trübung eintreten, der

bald eine massenhafte Ausscheidung eines weifsen, schweren krystallinischen Niederschlags folgt. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von salpetersaurem Kreatinin mit Quecksilberoxyd. Nach einigem Stehen wird der entstandene Niederschlag gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem dagegen ziemlich leicht löslich und aus der heifsen concentrirten wässerigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in sternförmigen Nadeldrusen wieder aus. Bei längerem Kochen der wässerigen Lösung tritt Reduction ein. Die wässerige Lösung reagirt nicht auf blaues Lackmuspapier, sondern bläut rothes schwach; fällt man daraus das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, so liefert das Filtrat nach dem Verdunsten im Wasserbade, wobei nicht die geringste Spur freier Salpetersäure entweicht, grofse wasserhelle Krystalle von salpetersaurem Kreatinin bis zum letzten Tropfen.

Sind bei der Darstellung dieser Verbindungen die oben angegebenen Bedingungen nicht erfüllt, sind die Lösungen nicht concentrirt genug, oder ist die Quecksilberlösung nicht säurefrei, so erfolgt die Ausscheidung erst nachdem tropfenweise eine Lösung von kohlensaurem Natron bis zur eben bleibenden Trübung zugesetzt wird. Läfst man darauf ruhig stehen, so erfolgt schnell die Ausscheidung.

1. 0,5743 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung wurden in Wasser unter Zusatz weniger Tropfen Salzsäure gelöst, darauf mit einem Ueberschufs von Cyankaliumlösung versetzt, wobei schwache Reduction eintrat, und endlich das Quecksilber mit Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Es wurden 0,3464 Grm. HgS erhalten.
2. 0,56 Grm. ebenso behandelt lieferten 0,3402 Grm. HgS.
3. 0,5944 Grm. ebenso behandelt, aber von einer anderen Darstellung, gaben 0,3592 Grm. HgS.

Demnach wird die Verbindung der Formel $Krtn^{+} NO + 2\,HgO$ entsprechen.

		berechnet	gefunden
Salpetersaures Kreatinin	167	43,6	— —
2 Quecksilberoxyd	216	56,4	56,16 56,56
	383	100,0.	und 56,27

Durch dieses Verhalten des Kreatinins zu salpetersaurem Quecksilberoxyd wird dasselbe also auf die Harnstoffbestimmung nach Liebig influiren, was freilich, da die in 24 Stunden ausgeschiedene Kreatininmenge nur etwa 1 Grm. ist, von nicht erheblicher Bedeutung sein würde. Nehmen wir nach den obigen Bestimmungen an, dafs in 24 Stunden mit einer Harnmenge von 1500 bis 1600 CC. etwa 1 Grm. Kreatinin entleert wurde, so würden auf 10 CC. Harn, die man zur Harnstoffbestimmung bekanntlich verwendet, 0,00666 Grm. Kreatinin kommen und diese bedürfen 0,01274 Grm. Quecksilberoxyd, was 0,165 CC. Liebig'scher Lösung entspricht. Ob das Kreatinin wie der Harnstoff mehrere Verbindungen mit dem Quecksilberoxyd, was wohl zu vermuthen, eingeht, habe ich vor der Hand nicht weiter untersucht.

3. *Salpetersaures Kreatinin-Silberoxyd.* — Eine Mischung von reiner Kreatininlösung und neutralem salpetersaurem Silberoxyd scheidet beim Stehen über Schwefelsäure eine Verbindung beider in weifsen kugel- und warzenförmigen Nadelaggregaten aus. Beim Erhitzen auf Platinblech tritt ziemlich starke Verpuffung ein und zurück bleibt reines metallisches Silber.

Die Silberbestimmung ergab bei Präparaten von verschiedener Darstellung folgende Resultate :

1. 0,2286 Grm. gaben bei 100° getrocknet nach dem Glühen 0,0862 Grm. Ag.
2. 0,3087 Grm. gaben ebenso behandelt 0,1162 Grm. Ag.
3. 0,2049 Grm. gaben 0,0777 Grm. Ag.

Die Verbindung entspricht demnach der Formel $Krtn^{+} NO_5 + AgO$.

		berechnet	gefunden		
Salpeters. Kreatinin	167	59,01	—	—	—
Silberoxyd	116	40,99	40,5	40,4	40,73
	283	100,00.			

4. Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Kreatinin. — Versetzt man eine mäfsig erwärmte ziemlich verdünnte Lösung von Kreatinin mit einer concentrirten Lösung von übermangansaurem Kali, so erfolgt sogleich Einwirkung und bald scheidet sich Manganhyperoxyd in Massen aus. — Nach mehreren vorläufigen Versuchen habe ich schliefslich bei dieser Zersetzung zu wiederholten Malen folgende Verhältnisse eingehalten : 9 Grm chemisch reines Kreatinin wurden in 300 CC. Wasser gelöst, die Lösung mit 4 CC. Kalilauge (Verbrennungslauge) schwach alkalisch gemacht und darauf, nachdem auf 50 bis 60° C. erwärmt war, eine concentrirte Lösung von übermangansaurem Kali so lange zugesetzt, bis auch bei dieser Temperatur längere Zeit eine deutliche Röthung der Flüssigkeit blieb. 9 Grm. Kreatinin bedurften bis zu diesem Punkt 14 bis 15 Grm. übermangansaures Kali. Die letzten Spuren von unzersetztem Salz wurden durch einige Tropfen einer concentrirten Kreatininlösung zerstört. Der ganze Procefs verläuft schnell und ohne dafs Ammoniakentwickelung wahrgenommen werden konnte. Die durch Filtration und Auswaschen des ausgeschiedenen Manganoxyds erhaltene, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade erwärmt, das freie Alkali durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Schwefelsäure, wobei sich nur höchst unbedeutende Mengen von Kohlensäure entwickelten, hinweggenommen, und darauf zur Trockne verdunstet. Kalter Aetherweingeist nahm aus der trockenen und zerriebenen Salzmasse bei wiederholtem Behandeln nur unbedeutende Spuren auf, die nach dem Verdunsten zurückblieben und vergeblich auf Harnstoff geprüft wurden. Das Hauptproduct

dieser Oxydation war in Aetherweingeist unlöslich, konnte aber durch kochenden Weingeist von 90 pC. der mit Aetherweingeist behandelten Salzmasse entzogen werden. Das Auskochen mit Weingeist wurde so lange fortgesetzt, bis der Rückstand beim Erhitzen auf Platinblech keine nennenswerthe Graufärbung mehr zeigte. Beim Erkalten lieferten nun die gemischten weingeistigen Auszüge eine sehr reichliche Krystallisation prismatischer Krystalle, die nach 12 Stunden gesammelt, und nachdem sie noch einmal aus 90procentigem Weingeist umkrystallisirt waren, an der Luft auf Fliefspapier getrocknet wurden. Die Krystalle verbrannten auf Platinblech unter Verbreitung des dem Kreatin beim Verbrennen eigenthümlichen Geruchs leicht und vollständig. Zuerst trat Schmelzung, dann Gelbfärbung und Schwärzung ein, und die schliefslich zurückbleibende Kohle verbrannte leicht. In Wasser ist die Verbindung sehr leicht löslich; die wässerige Lösung reagirt ziemlich stark alkalisch und giebt mit Chlorcalcium einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Dieses Verhalten stimmt vollständig mit dem von Dessaignes entdeckten oxalsauren Methyluramin überein, welches derselbe bekanntlich sowohl aus Kreatin wie auch aus Kreatinin durch Kochen mit Quecksilberoxyd erhalten hat. Da ich dieses höchst interessante Salz bis jetzt noch nicht in Händen gehabt hatte, so stellte ich mir, zum Vergleich mit dem von mir aus Kreatinin durch $KOMn_2O_7$ erhaltenen, dasselbe genau nach Dessaignes' Vorschrift, durch Kochen einer Lösung von Kreatin mit überschüssigem, auf nassem Wege dargestelltem und unter Wasser aufbewahrtem Quecksilberoxyd dar. Das aus Weingeist krystallisirte Präparat hatte in der Krystallform, sowie in seinem chemischen Verhalten eine solche Aehnlichkeit mit dem von mir erhaltenen Salz, dafs an der Gleichheit beider nicht weiter zu zweifeln war.

α. Analyse des oxalsauren Methyluramins, für welches Dessaignes die Formel $C_4H_7N_3$, C_2HO_4 + 2 HO *giebt.*

1) 0,6902 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. getrocknet 0,0902 Grm. Wasser, entsprechend 13,07 pC. HO.

2) 0,7394 Grm. gaben ebenso behandelt 0,098 Grm. HO, entsprechend 13,25 pC. HO.

3) 0,4887 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz wurden in Wasser gelöst und die Oxalsäure als CaO, $\dot{O}$ gefällt. Es wurden erhalten 0,115 Grm. CaO, entsprechend 37,82 pC. C_2HO_4 in wasserfreiem Salz, oder 32,8 pC. in wasserhaltigem.

4) 0,4136 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,1456 Grm. Stickstoff, entsprechend 35,2 pC. N in wasserfreiem Salz = 53,1 pC. Methyluramin in wasserhaltigem und 61,2 pC. in wasserfreiem Salz.

α. Wasserhaltig :

	berechnet		gefunden	
+ Mthrm	73	53,68	53,1	
C_2HO_4	45	33,09	32,8	
2 HO	18	13,23	13,25	13,07
	136	100,00.		

β. Wasserfrei :

+ Mthrm	73	61,9	61,2
C_2HO_4	45	38,1	37,8
	118	100,0.	

β. Analyse des salzsauren Methyluraminplatinchlorids.

Fällt man aus der wässerigen Lösung des oxalsauren Methyluramins die Oxalsäure mit Chlorcalcium heraus, so liefert das Filtrat nach Zusatz von Platinchlorid und nach hinlänglicher Concentration durch Stehen über Schwefelsäure schöne orangegelbe rhomboëdrische Krystalle das Platindoppelsalzes.

1. 0,3242 Grm. bei 100° getrocknet gaben nach dem Glühen 0,1148 Grm. Platin, entsprechend 35,4 pC. Platin.
2. 0,4915 Grm. gaben 0,173 Grm. Platin, entsprechend 35,19 pC. Pt.
3. 0,5497 Grm. einer zweiten Darstellung lieferten 0,1938 Grm. Pt = 35,26 pC. Pt.
4. 0,4416 Grm. Platindoppelsalz, durch Kochen von Kreatin mit Quecksilberoxyd u. s. w. nach Dessaignes Verschrift dargestellt, gaben 0,1555 Grm. Platin = 35,2 pC. Platin.

5. 0,7234 Grm. lieferten beim Verbrennen 0,10724 Grm. Stickstoff, entsprechend 14,82 pC. N = 26,1 pC. Methyluramin.

Nach der Formel $C_4H_7N_3ClH + PtCl_2$ berechnet sich :

	Berechnet			Gefunden			
C_4	24	8,60					
H_8	8	2,87	26,52	—	26,1	—	—
N_3	42	15,05					
Pt	98,94	35,30	—	35,4	35,19	35,26	35,2
Cl_2	106,38	38,18	—	—	—	—	—
	279,32	100,00.					

Die beim Behandeln mit kochendem Weingeist vom oxalsauren Methyluramin befreite Salzmasse färbte sich beim Erhitzen auf Platinblech nur noch unbedeutend grau; in Wasser war sie bis auf geringe Mengen von KO, SO_3 leicht löslich. Die wässerige Lösung gab mit Bleizuckerlösung versetzt einen starken weifsen Niederschlag, der abfiltrirt, ausgewaschen und darauf in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, stark sauer reagirende Flüssigkeit lieferte nach dem Verdunsten eine reichliche Krystallisation von Oxalsäure, die hier in bedeutender Menge neben dem oxalsauren Methyluramin gebildet war. — Die bei der Einwirkung von KO, Mn_2O_7 auf Kreatinin vor sich gehende Zersetzung läfst sich demnach durch folgende Gleichung darstellen :

$$2(C_8H_7N_3O_2) + 8HO + 8O = [2(C_4H_7N_3), C_4H_2O_8 + 4HO] + C_4H_2O_8.$$

Die Zersetzung des Kreatinins durch übermangansaures Kali geht schnell und sicher, so dafs ich zur Darstellung des Methyluramins dieser Methode unbedingt vor dem lange dauernden Kochen mit Quecksilberoxyd den Vorzug geben möchte.

Einwirkung von Jodäthyl auf Kreatinin. — Jodäthyl und Kreatinin in einem zugeschmolzenen Rohre längere Zeit einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt scheinen nur langsam auf einander einzuwirken; schneller schon verläuft die Reac-

tion, wenn man das Jodäthyl mit dem gleichen Volum Aether vermischt, am leichtesten jedoch, wenn statt Aether absoluter Alkohol genommen wird. Nach mehreren vorläufigen Versuchen blieb ich schliefslich bei folgender Methode und folgenden Verhältnissen stehen : 4 Grm. chemisch reines, aufs Feinste zerriebenes Kreatinin wurden mit etwas mehr als 1 Aeq. Jodäthyl und 5 bis 6 CC. absolutem Alkohol in ein Rohr eingeschmolzen und dieses mehrere Stunden im Wasserbade auf 100° C. erhitzt. Die Einwirkung beginnt schnell, das Kreatinin fängt an sich zu lösen und sobald vollständige Lösung in der Hitze erfolgt ist, kann man den Procefs als vollendet unterbrechen. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt der Röhre schnell und vollständig zu einem nadelförmigen Krystallbrei.. — Das so erhaltene Product ist das jodwasserstoffsaure Salz einer starken Basis, welches in Wasser und Alkohol, selbst absolutem, sehr leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether ist. Der Inhalt der Röhre wurde in möglichst kleinen Mengen absoluten Alkohols heifs gelöst; die Lösung war gelblich gefärbt und liefs nach dem Erkalten das Salz in langen Nadeldrusen von schwach gelblicher Farbe herauskrystallisiren. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man die Verbindung in weifsen Drusen, die aus langen stark glänzenden Nadeln zusammengesetzt sind. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, zuerst mit Aetherweingeist, darauf mit reinem Aether gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus der Mutterlauge erhält man nach hinlänglichem Concentriren eine zweite Krystallisation, leichter noch auf Zusatz von Aether bis zur bleibenden schwachen Trübung, worauf nach kurzer Zeit eine massenhafte krystallinische Ausscheidung erfolgt.

Die Krystalle behalten bei 100° ihren Glanz, und bei dieser Temperatur getrocknet wurde die Substanz zur Analyse genommen.

1. 0,7551 Grm. lieferten in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit NO_5 durch $AgONO_5$ gefällt 0,6578 Grm. Jodsilber, entsprechend 47,06 pC. Jod.
2. 0,7356 Grm. lieferten eben so behandelt 0,6405 Grm. AgJ, entsprechend 47,05 Grm. J.
3. 0,6969 Grm. lieferten beim Verbrennen mit Natronkalk 0,10696 Grm. N, entsprechend 15,34 pC. N.
4. 0,5791 Grm. lieferten eben so behandelt 0,0896 Grm. N, entsprechend 15,97 pC. N.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel des Jodäthylkreatinins :

$$C_8H_7N_3O_2 + C_4H_5J = C_{12}H_{12}N_3O_2J.$$

	Berechnet		Gefunden	
C_{12}	72	26,78	—	—
H_{12}	12	4,46	—	—
N_3	42	15,63	15,34	15,47
O_2	16	5,94	—	—
J	126,88	47,19	47,06	47,05
	268,88	100,00.		

Aethylkreatinin. — Die oben besprochene Jodverbindung löst sich selbst in starker Kalilauge leicht auf und wird auch durch einen Ueberschufs derselben nicht wieder zur Ausscheidung gebracht. Setzt man dagegen der wässerigen, schwach sauer reagirenden Lösung frisch gefälltes Silberoxyd zu, so scheidet sich sogleich gelbes Jodsilber aus und die Flüssigkeit nimmt eine stark alkalische Reaction an; bei dieser Zersetzung hat man einen Ueberschufs von Silberoxyd sorgfältig zu vermeiden, da die freie Basis letzteres leicht löst. — Die sorgfältig vom Jod befreite Lösung liefert nach dem Filtriren ein klares, sehr leicht schwach silberhaltiges Filtrat von stark alkalischer Reaction und bitterem Geschmack, welches Eisenchlorid- und Thonerdelösung fällt. Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, die freie Basis krystallisirt zu erhalten; sie bleibt nach dem Verdunsten als syrupartige, stark bitter und

alkalisch schmeckende Masse zurück. Durch Sättigen mit Salzsäure und Eindampfen bekommt man ebenfalls zuerst einen syrupartigen Rückstand, allein beim Abkühlen erstarrt die Verbindung sehr bald zu einer glänzenden, aus verfilzten Nadeln zusammengesetzten Krystallmasse. Läfst man die Krystallisation unter dem Mikroscop vor sich gehen, so sieht man zuerst einzelne Nadeln sich bilden, die bald strahlig zu Rosetten u. s. w. zusammenschiefsen, bis endlich der ganze Tropfen in eine glänzende durchscheinende Krystallmasse von strahligem Gefüge übergeht. Das Salz löst sich in Wasser sehr leicht; auf Zusatz von Platinchlorid krystallisirt nach hinlänglicher Concentration leicht die Platinverbindung in schönen säulenförmigen Krystalldrusen, die bei 100° C. getrocknet nichts am Gewicht verloren.

Die Platinbestimmung ergab folgende Resultate :

1. 0,2423 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,068 Grm. Platin.
2. 0,2771 Grm. gaben 0,0788 Grm. Platin.
3. 0,5166 Grm. gaben 0,1476 Grm. Platin.

Die Formel $C_{12}H_{12}N_3O_2Cl + PtCl_2$ verlangt :

	Berechnet		Gefunden		
Salzsäure + Aethylkreatinin	248,5	—	—	—	—
Platin	98,94	28,5	28,06	28,44	28,57
	347,44.				

Mit der weiteren Untersuchung des Aethylkreatinins, namentlich ob sich noch mehrere Wasserstoffatome durch Aethyl ersetzen lassen, bin ich augenblicklich beschäftigt und werde meine Resultate seiner Zeit folgen lassen.

Wiesbaden, im Januar 1861.

Ueber die Vertheilung der Electricität in Nichtleitern;

von *H. Buff.*

1. Der electrische Vertheilungszustand in einem Nichtleiter der Electricität ist, wie bekannt, nicht blofs eine Oberflächenerscheinung, er dringt vielmehr tief in das Innere der nichtleitenden Masse ein. Dieses Verhalten ist insbesondere von Faraday *) durch die in der 11ten und 12ten Reihe seiner Experimentaluntersuchungen niedergelegten Thatsachen aufser Zweifel gestellt worden.

In einer Abhandlung: „zur Theorie des Electrophors", welche ich im Jahre 1842 in diesen Annalen **) mitgetheilt habe, machte ich auf ein Verfahren aufmerksam, welches erlaubt, den Effect der Vertheilung im Innern eines Nichtleiters gleichsam aufzudecken. Legt man nämlich eine Anzahl dünner, isolirender Scheiben auf einander und ertheilt dann der freien Seite der obersten eine electrische Ladung, z. B. durch Reiben oder auf andere Weise, so werden auch alle übrigen Scheiben electrisch, und zwar empfangen sie auf der der direct electrisirten Oberfläche zugewendeten Seite die gleichartige, auf der abgewendeten Seite die ungleichartige electrische Beschaffenheit; so dafs also immer zwei einander berührende Flächen entgegengesetzte Zustände annehmen.

Wenn die auf einander liegenden Scheiben sich mit hinreichend ebenen Flächen berühren, so kann die an diesen

*) Pogg. Ann. XLVI, 537 und XLVII, 33.

**) Bd. XLI, 129.

Berührungsflächen auftretende entgegengesetzt electrische Entwickelung so stark werden, dafs sie mit sehr verstärkter Adhäsion an einander hängen.

Versuche ähnlicher Art hat Matteucci*) späterhin mit Glimmerblättchen angestellt. Er belegte die beiden freien Seiten eines Bündels solcher Blättchen nach Art der Franklin'schen Tafel und ertheilte denselben electrische Ladung. Er fand dann jedes einzelne Blättchen auf beiden Seiten entgegengesetzt electrisch, so jedoch, dafs die Unterschiede beider Zustände von den beiden äufsersten Blättchen des Bündels nach der Mitte hin merklich abnahmen. Matteucci glaubte ferner gefunden zu haben, dafs, wenn eine starke electrische Einwirkung auf das Bündel von beiden Belegungen aus einige Zeit gedauert hatte, die Electricität allmälig so tief eindrang, dafs dann die Blättchen, von einem äufsersten gegen das mittelste vorrückend, auf beiden Seiten gleiche electrische Beschaffenheit annahmen. — Das Verfahren, dessen er sich bediente, um diese Thatsache sicher nachzuweisen, findet sich in seiner Abhandlung nicht angegeben.

Auf demselben Wege ist es mir nie gelungen, die dünnste Schellackscheibe, welche ich mir verschaffen konnte, von weniger als 2^{mm} Dicke, durch ihre Masse hin bis zur andern Seite gleichartig electrisch zu machen. Um eine kräftige electrische Einwirkung auf eine Schicht von mehreren dünnen, und auf den beiden freien Flächen metallisch belegten Schellackscheiben längere Zeit dauernd erhalten zu können, wurde die eine Belegung mit der Aufsenfläche, die andere mit dem Knopfe einer grofsen Leidner Flasche verbunden, deren Ladung man möglichst constant zu erhalten suchte. Allein selbst nach vierstündiger unausgesetzter Einwirkung war die Electricität von keiner Seite bis auf 2^{mm} Tiefe eingedrungen;

*) Ann. chim. phys. [3] XXVI, 163.

d. h. sämmtliche Scheiben zeigten auf beiden Seiten, nach gleicher Richtung, entgegengesetzte Zustände. Ganz eben so verhielten sich sehr dünne Glasscheiben von 0,83 bis 0,23 Millimeter Dicke, welche in Bündeln von 6 bis 8 Blättchen, die beiden äufsersten mit gefirnifstem Rande, auf einander liegend, in ähnlicher Weise behandelt wurden. Ich bezweifle aus diesem Grunde, dafs die Electricität in isolirenden, d. h. in solchen Körpern, welche den Zustand einer statisch electrischen Vertheilung im Innern ihrer Masse zulassen, bis zu einer mefsbaren Tiefe in der Art einzudringen vermag, dafs dadurch bis zu dieser Tiefe hin eine gleichartig electrische Beschaffenheit sämmtlicher Theile entwickelt wird.

Um die electrischen Zustände der beiden Seiten einer isolirenden Scheibe möglichst unabhängig von einander prüfen zu können, wurde dieselbe, ähnlich wie der Kuchen eines Electrophors, mit Metallplatten belegt, die man bis zur Trennung von der Scheibe in leitender Verbindung erhielt. Je nachdem dann die Scheibe auf beiden Flächen gleichartig electrisch, oder der Zustand der einen demjenigen der andern entgegengesetzt war, wurden auch die beiden isolirt abgehobenen Metallplatten gleichartig oder ungleichartig electrisch gefunden.

Häufig läfst sich die electrische Beschaffenheit der einen Seite einer Scheibe unmittelbar erkennen, nachdem man die andere Seite einen Augenblick der Spiritusflamme genähert hat; ich halte jedoch die vorher beschriebene *electrophorische Prüfungsmethode* für sicherer, und unbedingt für wirksamer.

2. Es ist bekannt, dafs selbst die besten Isolatoren, unter dem Einflusse eines electrischen Körpers, schon durch Wirkung aus der Ferne den Vertheilungszustand annehmen können, und die Erfahrungen mehrerer Beobachter, wie die

von Matteucci*) und Riefs**), stimmen darin überein, dafs diese Erscheinung sehr schnell das Maximum der unter den gegebenen Verhältnissen möglichen Entwickelung erreicht, dagegen aber auch, ähnlich wie bei den Leitern, nur geringe Haltbarkeit besitzt, so dafs sie mit der Ursache ihrer Erzeugung sehr bald wieder verschwindet.

Wenn man an dem Knopfe eines Goldblattelectroscops eine Metallplatte befestigt, dieser Electricität zuführt, dann einen guten Leiter allmälig nähert, so vermindert sich bekanntlich die zuvor eingetretene Divergenz der Goldblättchen. Es ist diefs, wie jedermann weifs, die Folge einer in dem Leiter eingetretenen Vertheilung. Wenn man nun in ähnlicher Weise der Platte einen von Electricität ganz freien Isolator nahe bringt, doch so, dafs die gleichzeitige Annäherung der Hand oder eines andern Leiters vermieden wird, z. B. eine grofse und möglichst dicke Scheibe von Schellack oder von schlecht leitendem und ganz trockenem Glase, so wird man ebenfalls eine geringe Verminderung die Divergenz bemerken, also eine Einwirkung des Isolators auf die im Electroscop vorhandene freie Electricität. Sie hört auf, so wie man den Isolator entfernt, stellt sich aber bei erneuerter Annäherung immer wieder her, und zwar in gleicher Weise, wenn man abwechselnd die eine oder andere Seite des Nichtleiters dem Electroscop zuwendet, und selbst wenn dieser Wechsel und die Annäherung so rasch als nur immer thunlich stattgefunden hatte.

Gleichwohl bedarf diese electrische Vertheilung durch Wirkung aus der Ferne zu ihrer Entwickelung gleich wie zu ihrem völligen Verschwinden in Nichtleitern eines merklichen und mefsbaren Zeitraums.

---

*) Ann. chim. phys. [3] XXVII, 170.

**) Pogg. Ann. XCII, 349.

Einer dünnen Scheibe von Schellack, von drei dünnen Guttaperchastäben in horizontaler Lage getragen, wurde eine grofse electrische Harzplatte bis auf etwa 1 Zoll Abstand nahe gebracht. Um den directen Uebergang der Electricität sicher zu vermeiden, geschah die Annäherung mit der nicht geriebenen Seite dieser Electrophorplatte. Nachdem letztere einige Augenblicke über der Scheibe gehalten worden, entfernte man sie rasch, und deckte zuerst die obere, dann die untere Fläche der Scheibe mit Metallplatten, deren jede im Augenblicke des Auflegens mit dem Finger berührt wurde. Hierauf die eine oder die andere isolirt abgehoben, zeigten sie entgegengesetzt electrische Zustände, die sich mittelst des Säulenelectroscops stets sicher erkennen liefsen, und aus deren Beschaffenheit hervorging, dafs die obere Fläche der Scheibe, welche der Electrophorplatte zunächst gestanden hatte, $+E$, die untere $-E$ angenommen hatte. Wurden beide Metallbelegungen zugleich entfernt, so verlor sich dieser Vertheilungszustand sehr rasch, konnte aber auf demselben Wege leicht erneuert oder auch umgekehrt werden.

In derselben isolirenden Scheibe konnte eine kräftigere Ausscheidung beider Fluida erzielt werden, wenn man ihre untere Fläche vor der Annäherung der Electrophorplatte metallisch belegte, diese Belegung während der Nähe des electrischen Körpers ableitend berührte, unmittelbar nach Entfernung des letzteren die Berührung unterbrach, dann auch die obere Fläche mit Metall bedeckte, dieses einen Augenblick mit dem Finger berührte, isolirt wieder abhob und prüfte. Ein directer Uebergang der gebundenen Electricität der unteren Metallbelegung zur Harzscheibe ist jedoch bei diesem Verfahren nicht mit Sicherheit zu verhüten. Hatte derselbe stattgefunden, so war dieſs leicht dadurch zu erkennen, dafs dann die untere Fläche des Nichtleiters

positiv electrisch wurde, anstatt negativ, wie man bei ungestörtem Einflufs aus der Ferne erwarten mufste.

Eine ähnliche Fehlerquelle bemerkte ich bei der Wiederholung eines Versuches, welchen Riefs *) beschrieben hat. Um die Schnelligkeit darzuthun, womit eine Schellackscheibe durch Vertheilung electrisch wird, näherte er nämlich dieser Scheibe, während sie vor dem Conductor der Electrisirmaschine in 1 Fufs Abstand vorübergeführt wurde, von der andern Seite eine Spiritusflamme. Die isolirende Scheibe wurde dadurch negativ electrisirt. Diefs fand ich nun zwar bestätigt, allein ich bemerkte zugleich, dafs diese — E sich vorzugsweise an der hinteren, der Spiritusflamme ausgesetzten Fläche gesammelt hatte. Der Grund liegt darin, dafs die Flamme, als guter Leiter, ebenfalls electrisch vertheilt wurde und dadurch der hinteren Schellackfläche nicht + E wegnahm, sondern — E zuführte.

3. In so weit schlechte Leiter der Electricität denn doch einen gewissen Grad der Leitfähigkeit besitzen können, und häufig, zumal an ihren Oberflächen, auch wirklich zeigen, ist es denkbar und wahrscheinlich, dafs sie sich bezüglich der Anhäufung und Anordnung der auf ihnen vertheilten Electricitäten ähnlich wie die Leiter verhalten. Allein auch bei den besten Isolatoren tritt unter dem Einflusse eines electrischen Körpers die Vertheilung ein, und erstreckt sich in gleicher Weise auf alle Punkte, im Innern der Masse sowohl, wie an der Oberfläche. Die Beweglichkeit der im Innern eines guten Isolators getrennten Electricitäten, auch wenn sie den Umfang der Atome überschreiten sollte, ist jedenfalls auf äufserst enge Gränzen beschränkt. Während der Dauer der Vertheilung müssen sich daher allenthalben

*) Pogg. Ann. XCII, 350.

im Innern beide Fluida neben einander, nach gewisser Ordnung gelagert finden.

Man kann sich eine Schellackscheibe, die dem Einflusse electrischer Vertheilung unterworfen worden, in eine Anzahl sehr dünner Schichten zerlegt denken, deren jede in gleichem Sinne, und bei mäfsiger Dicke der Scheibe, oder verhältnifsmäfsig grofsem Abstande des electrischen Körpers, mit ungefähr gleicher Stärke electrisch vertheilt oder polarisirt ist.

Da nun aber ein wechselseitiger Einflufs dieser polarisirten Schichten nicht ausbleiben kann, so mufs als nothwendige Folge eine ähnliche Veränderung des ursprünglichen (durch den Einflufs von Aufsen unmittelbar eingeführten) Vertheilungszustandes eintreten, wie sie unter der Einwirkung eines Magnetstabes in einer Eisenstange zum Vorschein kommt; d. h. die Stärke der Vertheilung wird von den Aufsenflächen der Scheibe gegen die Mitte zunehmen, und daher die Wirkung nach Aufsen von der Mitte nach der einen Seite hin im positiven Sinne, nach der andern Seite im negativen Sinne wachsen müssen. Im Erfolge wird also allerdings ganz dasselbe stattfinden, als ob auf der einen Seite der Scheibe, gegenüber der vertheilenden Kraft, ungleichnamiges Fluidum, auf der andern Seite das gleichnamige wäre angehäuft worden.

4. In Folge der Leichtigkeit, womit auch die schlechtesten Leiter den electrischen Vertheilungszustand annehmen, mufs ihre Electrisirung, d. h. die Zuführung von Electricität zu ihrer Oberfläche, stets eine Vertheilung durch ihre ganze Masse hervorrufen.

Angenommen, die untere Seite (u) einer Schellackscheibe ruhe auf einer abgeleiteten Metallfläche, während der oberen Seite (o) Electricität, z. B. $+E$ zugeführt wird, am besten dadurch, dafs man sie mit einer Metallplatte bedeckt und

diese mit der Electricitätsquelle leitend verbindet. Entfernt man nachher die Deckplatte, so bleibt der gröfste Theil der zugeführten Electricität auf dem Harze zurück. Unmittelbar konnte dieses Fluidum, erfahrungsmäfsig, nur zu äufserst geringer Tiefe eindringen. Allein indem es die natürlichen Fluida der benachbarten Harzschicht vertheilt, — E anzieht und bindet, + E abstöfst, tritt diese zu der nächstfolgenden Schicht des Harzes über und pflanzt so, in ähnlicher Weise, wiewohl mit abnehmender Stärke, die Vertheilung fort. Es bildet sich so eine Reihe von Schichten, in welchen zwar + E und — E mit einander abwechseln, jedoch + E in der Wirkung nach Aufsen das Uebergewicht behauptet.

Gleichzeitig war aber auch — E aus der unteren Belegung angezogen worden, und ein grofser Theil davon auf der Fläche (u) des Harzes sich einnistend, hatte, ähnlich wie vorher beschrieben worden, die Vertheilung in das Innere fortgesetzt. Im Inneren der Masse, zwischen den Flächen o und u, müssen sich daher beide Wirkungen in einer neutralen Schicht begegnen.

Wenn die untere Seite der Scheibe während des Zutritts der Electricität zur oberen keine Metallbelegung hat, so mufs irgend ein anderer Körper, Leiter oder Nichtleiter, oder auch nur die Luft, die Stelle einer, wenn auch weniger wirksamen Belegung vertreten. Seine natürlichen Electricitäten werden getrennt, + E wird abgestofsen, — E angezogen und von der Harzfläche (u) zurückgehalten. Unter allen Umständen mufs daher die nicht electrisirte Seite der Schellackscheibe schliefslich den entgegengesetzt electrischen Zustand annehmen.

Mit dieser Auffassungsweise im Widerspruche stehen einige Beobachtungen, welche Riefs in seinem Werke „die Lehre von der Reibungselectricität", mit besonderer Rücksicht auf die Theorie des Electrophors mitgetheilt hat.

Er sagt dort *) : „An einem einzeln stehenden einseitig geriebenen Harzkuchen sind drei Schichten vorhanden, eine negative auf der oberen (geriebenen) Fläche, eine positive im Innern, und eine negative auf der unteren Fläche.

„Diese drei electrischen Schichten lassen sich durch den Versuch aufzeigen. Ich nahm eine Schellackscheibe, $4^7/_8$ Linien dick, $5^5/_6$ Zoll im Durchmesser, hielt sie frei in die Luft und rieb ihre obere Fläche mit Pelzwerk. An ein Säulenelectroscop gehalten erwies sich diese Fläche negativ electrisch und eben so die untere, nicht geriebene Fläche. Lag hingegen die untere Fläche beim Reiben auf einer Metallplatte, so ging die negative Schicht der unteren Fläche auf die Platte über, und man hatte nur zwei Schichten an dem Kuchen, oben eine negative, unten eine positive.“ Diese positive Electricität konnte jedoch nicht unmittelbar nachgewiesen werden. „Bei dem Anlegen der unteren Fläche an das Electroscop wirkte nämlich der positiven Electricität dieser Fläche die zwar entferntere aber stärkere negative Electricität der oberen Fläche entgegen. Wurde aber diese negative Electricität durch Annähern der oberen Fläche an eine Flamme geschwächt, so gab sich sogleich die positive Electricität der unteren Fläche am Instrumente zu erkennen, und dafür erschien jetzt die obere Fläche unelectrisch.“

Dafs die in der Luft nur einseitig geriebene Harzscheibe gleichwohl auf beiden Seiten negativ electrisch werde, folgert Riefs, wie man sieht, aus dem Umstande, dafs die eine wie die andere Fläche, an das Electroscop gehalten, negativ electrische Ladung verrathen. Diese Beweisführung ist jedoch ungenügend, weil auf der geriebenen Fläche, wie Riefs selbst bemerkt, — E jedenfalls im Uebergewichte war, man daher erwarten durfte, dafs diese, trotz der gröfseren Ent-

*) Band I, S. 294.

fernung, ihren auf der anderen Fläche etwa vorhandenen Gegensatz nicht zur Wirksamkeit kommen liefs. Dieser Zweifel konnte, wie mir scheint, mit Sicherheit nur durch Anwendung des oben erläuterten electrophorischen Prüfungsverfahrens erledigt werden.

Ich verschaffte mir eine Schellackscheibe ungefähr von denselben Dimensionen, wie die von Riefs gewählten. Wurde diese Scheibe frei in der Luft einseitig gerieben, dann dem mit — E geladenen Electroscop genähert, so vermehrte sich allerdings die Divergenz der Goldblättchen, ob die geriebene oder die nicht geriebene Seite des Schellacks der Platte des Electroscops zugewendet worden. Hatte man aber die frei gewordene — E durch Annähern der geriebenen Fläche an die Spiritusflamme so weit möglich wieder entfernt, so verhielt sich die nicht geriebene Fläche, an das Electroscop gehalten, entweder wie unelectrisch, oder es fanden sich je nach der Dauer oder der Wirksamkeit des Reibens mehr oder weniger starke Anzeichen von + E. In keinem Falle entsprachen sie, auch nur annähernd, der wirklich entwickelten Menge von + E, weil sich die — E durch Einwirkung der Flamme auf die geriebene Fläche niemals vollständig entfernen liefs. Wurden aber beide Flächen der geriebenen Scheibe mit Metallplatten belegt, diese erst leitend verbunden, dann isolirt abgehoben, so konnte die entgegengesetzt electrische Beschaffenheit der nicht geriebenen Fläche mit Sicherheit auch dann erkannt werden, wenn man die geriebene Fläche nicht zuvor in die Nähe der Flamme gebracht hatte. Schellackscheiben von sehr geringer, bis zu $^1/_2$ Zoll Dicke, deren eine Fläche wenn auch nur einen Augenblick mit dem Fuchsschwanz gerieben worden war, wirkten, nachdem man sie ohne Belegung eine kurze Zeit sich selbst überlassen hatte, dann in der angegebenen Weise prüfte, auf der nicht geriebenen Fläche stets durch + E vertheilend.

Riefs nimmt an, dafs die nicht geriebene Harzfläche, wenn sie vor dem Reiben mit Metall belegt werde, ihre — E an die Belegung abgebe und dadurch erst positiv electrisch werde. Diefs fand ich nicht bestätigt. An dem Electroscop war eine Metallplatte angeschraubt. Auf diese wurde eine Schellackscheibe gelegt und deren obere Fläche gerieben. Freilich divergirten dadurch die Goldblättchen mit — E. So wie man aber die Harzscheibe entfernte, fielen sie wieder zusammen, oder wenn eine Divergenz zurückblieb, so deutete dieselbe auf + E; es konnte also keine — E vom Harze zu der Belegung übergetreten sein. Gleichwohl war die untere Schellackfläche positiv electrisch geworden. In dieser Weise verhielten sich Scheiben von sehr verschiedener Dicke. Ein Abflufs von — E von der unteren Fläche ist also jedenfalls nicht nothwendig, um dieser Fläche den entgegengesetzt electrischen Zustand einzuprägen. Mit Bezug auf die oben entwickelten Gründe halte ich aber für wahrscheinlich, dafs ein solcher Abflufs unter den gegebenen Bedingungen gar nicht stattfinden kann.

Dafs dessenungeachtet die Ausscheidung von + E an der unteren Fläche der isolirenden Scheibe durch die nicht isolirte Metallbelegung sehr befördert wird, erklärt sich, wie schon bemerkt, aus der Leichtigkeit, womit die natürlichen Electricitäten des Metalls getrennt werden, das gleichartige Fluidum sich entfernt und ein Theil des ungleichartigen sich auf der Harzfläche einnistet. Die Metalldecke der nicht direct electrisirten Seite des Schellacks verhält sich ganz wie die äufsere Belegung einer Leidner Flasche, deren innerer Belegung man Electricität zuführt. Dieselbe Rolle kann aber anstatt der metallischen Belegung jeder andere angränzende Körper übernehmen, nur, wenn es ein Nichtleiter ist, in viel weniger vollkommener Weise.

5. Ich habe vorher zu erläutern versucht, wie in isolirenden Scheiben, wenn sie auf der einen Seite Electricität empfangen, ein Uebergewicht dieses Fluidums, in Folge einer Reihe von Vertheilungseffecten bis zu einer gewissen Tiefe, im Innern der Masse auftreten kann, ohne dafs man darum genöthigt ist, ein unmittelbares Eindringen der zugeführten Electricität vorauszusetzen. Dieses Uebergewicht, lediglich als Folge electrischer Vertheilung, läfst sich aber auch experimentell darthun.

Mehrere dünne Schellackscheiben (4 bis 5 Stück) wurden auf einander geschichtet, auf beiden freien Flächen mit Metallplatten belegt und nach Art einer Franklin'schen Tafel geladen, indem man die obere Belegung mit dem Conductor der Electrisirmaschine verband, die untere ableitete. Alle nach oben gerichteten Flächen (o) der Scheiben mufsten dadurch, wie bekannt, mit + E, alle nach unten gerichteten mit — E behaftet werden.

Man legte nun die Fläche o der ersten, und eben so die Fläche u der zweiten Scheibe rasch auf abgeleitete Metallplatten und bedeckte die dadurch frei gewordenen Flächen beider Scheiben, welche vorher einander berührt hatten, mit zwei gleich grofsen, an isolirenden Handhaben gehaltenen Messingscheiben. Die beiden letzteren, einen Augenblick ableitend berührt, dann isolirt abgehoben, mufsten natürlich entgegengesetzt electrische Zustände angenommen haben. Jedoch zeigten sich diese nicht im Gleichgewichtsverhältnisse; vielmehr bemerkte man, wenn beide isolirte Metallscheiben unmittelbar nach dem Abheben in Berührung gebracht wurden, nachher einen bleibenden Ueberrest von — E. Da diefs nun Vertheilungselectricität war, so folgt, dafs die vertheilende Wirkung der positiv electrischen Fläche o der zweiten Scheibe, die entgegengesetzt vertheilende Kraft der Fläche u der ersten Scheibe überwog. Eine ähnliche Beziehung

zeigt sich zwischen den Flächen o und u der dritten und zweiten und zuweilen auch der vierten und dritten Scheibe, nur waren die Unterscheide sehr merklich geringer als vorher. Dagegen hatte die — E der vorletzten Scheibe gewöhnlich das Uebergewicht über die + E der letzten. Diese Beziehungen der auf einander geschichteten Scheiben standen jedoch in einer bestimmten wechselseitigen Abhängigkeit und veränderten sich sehr schnell, wenn die Schellackscheiben getrennt und von ihren Metallbelegungen entfernt wurden.

6. Die Eigenschaft isolirender Platten, unter dem Einflusse electrischer Kräfte einen Vertheilungszustand durch ihre ganze Masse anzunehmen, bildet die Ursache des electrischen Rückstandes der entladenen Leidener Flasche oder Franklin'schen Tafel.

Hat man eine Franklin'sche Tafel geladen, so beginnt alsbald die Vertheilung der natürlichen Electricitäten des Glases. Die Glastafel zerfällt in eine Reihe von Schichten von äufserst geringer Dicke, welche sämmtlich nach der einen Seite hin, nach der Seite der positiven Belegung, positiv, nach der andern Seite negativ polarisirt sind. Die Beweglichkeit der getrennten Fluida einer Schicht kann indessen in keinem Falle auf den Umfang der Atome beschränkt sein; diefs folgt schon aus der Thatsache, dafs selbst die besten Isolatoren durch Funkenübergang electrisirt und entladen werden können. So kommt es, dafs je nach der Gröfse des Leitungswiderstandes und der Stärke der vertheilenden Kräfte, langsamer oder rascher, + E von der positiven Belegung, — E von der negativen Belegung, von Schicht zu Schicht, sich verbindend und trennend, nach beiden Seiten hin fortschreiten. Ein Theil der den Belegungen zugeführten Electricitäten, ohne unmittelbar, gleich einem Strome, in das Innere des Glases eindringen zu können, verschwindet gleichwohl bezüglich seiner Wirkung nach Aufsen, sei es durch wirk-

liche Vereinigung mit seinem Gegensatze, sei es durch Bindung, während gleiche Mengen auf inneren Schichten das Uebergewicht erlangen. Eine vollständige Entladung kann aus diesen Gründen durch eine nur momentane Ableitung beider Belegungen nicht erfolgen. Durch Eintritt der partiellen Entladung ist ein Theil der Kraft verschwunden, welche den Vertheilungszustand des Glases hervorgerufen und dauernd erhalten hatte. Das frühere Gleichgewicht der Kräfte ist also gestört worden. Die vertheilten Fluida des Glases treten theilweise in den natürlichen electrischen Zustand zurück, der früher unentladbar gewordene Ueberrest der ursprünglichen Ladung an beiden Flächen des Glases wird dadurch theilweise wieder frei und entladungsfähig, u. s. w. Man erkennt, wie eine Folge von Entladungen bei allmäliger Intensitätsabnahme sich mit Nothwendigkeit ergiebt.

Die genauesten experimentellen Untersuchungen über das Verhalten des electrischen Rückstandes verdankt man Kohlrausch *). Aus seinen betreffenden Messungen geht hervor, dafs die Bildung des sogenannten Residuums oder des nicht entladbaren Theils einer geladenen Leidener Flasche gleich anfangs verhältnifsmäfsig am raschesten erfolgt, sich aber dann sehr allmälig einem Maximum nähert, dessen Gröfse der Dichtigkeit des beweglich gebliebenen Theiles der Ladung, so wie annähernd der Dicke der Glaswand proportional ist. Bei denjenigen Ladungsapparaten, welche Kohlrausch benutzt hat, bei welchen die Dicken der Glaswände in keinem Falle geringer waren als die eines gewöhnlichen Zuckerglases, ging durch die Bildung des Rückstandes keine Electricität verloren. D. h. die Mengen von Electricität, welche nach und nach durch eine Folge von Entladungen wieder zurücktraten, entsprachen, nach Abzug des Verlustes durch die

*) Pogg. Ann. XCI, 56 u. 179.

Luft, genau der ursprünglich zugeführten Electricitätsmenge.

Nur der letzte dieser Erfahrungssätze läfst sich aus den vorhergehenden Erläuterungen über die Ursache des Residuums nicht vorhersehen. Da von beiden Seiten her entgegengesetzte Electricitäten, durch Vertheilung von Schicht zu Schicht, in das Innere der Glasmasse vordringen, so sollte man im Gegentheil erwarten, dafs beide Fluida an irgend einer Stelle in der Nähe der Mitte sich endlich erreichen und so theilweise zernichten müfsten; und ist diefs der Fall, so würde die ganze Ladung einer Franklin'schen Tafel in der Summe des beweglichen Theils derselben und des Rückstandes sich nicht wiederfinden können. Nun hat man aber zu erwägen, dafs das Fortschreiten der Electricität in einem Isolator äufserst langsam stattfindet, um so langsamer, je tiefer sie bereits eingedrungen ist und je mehr sich unterdessen ihre Dichtigkeit vermindert hat. Ein merkbarer Verlust durch Ausgleichung im Innern wird aus diesem Grunde wahrscheinlich nur bei sehr dünnen Scheiben eines guten Isolators vorkommen und unzweideutig sich nachweisen lassen. Mit solchen dünnen Scheiben hat aber Kohlrausch keine Messungen ausgeführt.

Wenn man ein sehr dünnes Glas auf beiden Seiten belegt, so dafs der Rand genügend isolirend bleibt, dann die eine Belegung mit dem positiven Conductor einer Electrisirmaschine, die andere mit dem einen Drahtende eines empfindlichen Multiplicators, und durch das andere Drahtende mit dem negativen Conductor verbindet, so kann es sein, dafs während des Gangs der Maschine die Galvanometernadel schon bei gewöhnlicher Temperatur eine dauernde Ablenkung erfährt, obschon das belegte Glas ähnlich wie die Leidener Flasche geladen wird. Erwärmt man das Glas, so vermehrt sich der Ausschlag der Nadel, aber die Intensität der

liche Vereinigun
dung, während
Uebergewicht
aus diesen Gr
beider Belegun
len Entladung
den Vertheil
ernd erhalten
ist also ges
treten theil
zurück, der
ursprünglic
dadurch th
Man erken
Intensitäts

Die
das Ver
Kohlra
hervor,
des nic
gleich
aber d
der D
dung.
ist.
ben
Fal
gin
ver
un
tr

Körper.
zwischen
Stromes
einem
der
und
mehr
jedoch.
Electricität an-
setz der Ver-
dnums der Leiden
Annahme, mals
Körper

und darin fortströme, mit geringerer oder gröfserer Schwierigkeit, je nach dem Widerstande, welchen ihre Massen der Leitung entgegensetzen. Alle Theile, bis zu welchen das Fluidum vorgedrungen ist, würden demnach gleiche electrische Beschaffenheit zeigen müssen. Die Unhaltbarkeit dieser Annahme, so weit wenigstens, als es die Bewegung der Electricität in schlechten Leitern betrifft, ergiebt sich aus der Thatsache, dafs in einer Franklin'schen Tafel, die aus einem Aggregat dünner, über einander liegender Scheiben gebildet ist, unmittelbar nach der Entladung, positive und negative Schichten mit einander abwechseln.

Kohlrausch hielt die Annahme eines Fortschreitens der Electricität im Innern des Glases überhaupt für unstatthaft, indem er sagte: nach dieser Voraussetzung müfste die vertheilende Kraft des Residuums, bezogen auf einen Punkt derjenigen Belegung, welcher die positive Electricität zugeführt wird, entweder 0 oder von der Art sein, dafs diese Belegung nach der Entladung mit — E behaftet bliebe. Ersteres aber sei, wie Kohlrausch darzuthun suchte, unmöglich, und letzteres in hohem Grade unwahrscheinlich. — Wenn indessen die Belegungen an der isolirenden Tafel nicht festhängen und um sie isolirt abheben zu können mit geeigneten Handhaben versehen sind, so findet man in der That, dafs die anfangs mit + E geladene Belegung, nach der durch leitende Berührung beider Belegungen stattgefundenen Entladung eine gewisse Menge — E zurückgehalten hat. Es ist diefs die Folge einer vom Residuum bewirkten Vertheilung und widerspricht also durchaus nicht der Beobachtung, dafs die ganze von einer Franklin'schen Tafel aufgenommene Electricitätsmenge sich in der Summe des beweglichen und unbeweglichen Theils der Ladung wiederfindet.

Seine eigene Erklärungsweise des Residuums gründete Kohlrausch ebenfalls auf die electrische Vertheilung des

Glases, bewirkt durch die mit entgegengesetzten Electricitäten behafteten Belegungen. Sie unterscheidet sich jedoch von der oben erörterten wesentlich dadurch, dafs er nicht nur das unmittelbare, sondern auch ein mittelbares Eindringen der Electricität in die Glasmasse ausschliefst. Dafs durch die in Folge der Vertheilung hervorgerufene Polarisation des Glases ein Einflufs, dem ähnlich, welcher das Residuum herbeiführt, wirklich ausgeübt werden könnte, hat Kohlrausch selbst befriedigend nachgewiesen. Die Schwäche dieser Theorie liegt in anderen Dingen. Erstens setzt sie einen Vertheilungszustand des Glases voraus, dessen Richtung gerade die umgekehrte von derjenigen ist, welche nach Entfernung der Belegungen wirklich gefunden wird. Zweitens wird durch die Annahme, dafs die ganze verdichtete Electricitätsmenge, theils als beweglicher Theil der Ladung an der Oberfläche der Belegung, theils als unbeweglicher Theil zwischen Belegung und Glas hafte, eine Eigenschaft des Isolators gefordert, die, wenn man die allmäligen Uebergänge von Leiter zu Nichtleiter in Erwägung zieht, keineswegs berechtigt ist. Drittens zwingt die verhältnifsmäfsig langsame Bildung des Residuums in Sinne dieser Theorie zu der Folgerung, dafs die electrische Vertheilung des Glases (durch Wirkung aus der Ferne) ebenfalls sehr langsam eintrete und wieder verschwinde, während es im Gegentheil erwiesen ist, dafs der Vertheilungszustand, wenn auch nicht momentan doch ziemlich rasch eintritt und nach Entfernung seiner Ursache wieder erlischt. Die Andauer der Vertheilung nach Entladung und Entfernung der Belegungen würde also unerklärbar sein und insbesondere auf den einzelnen Theilen eines Bündels auf einander geschichteter Scheiben nicht bestehen können, wenn nicht mit der tief in das Innere eingedrungenen Electricität zugleich die Ursache des Vertheilungszustandes theilweise fortdauerte.

Aus allen diesen Gründen mufs man schliefsen, dafs das Auftreten des Residuums, wenn es auch allerdings der electrischen Vertheilung der isolirenden Tafel seine Entstehung verdankt, doch durch den Vertheilungszustand allein, ohne ein gleichzeitiges, eben in Folge der Vertheilung bewirktes Eindringen der Electricität, nicht erklärbar sein würde.

7. Die Einwirkung der Reibung gleicht hinsichtlich des Erfolgs einer Zuführung von Electricität. Wird daher ein schlechter Leiter, z. B. eine Schellackscheibe, mit trockener Wolle gerieben, so empfängt nicht nur die äufserste Oberfläche des Harzes — E, sondern diese pflanzt sich durch Vertheilung ins Innere der Masse fort, indem gleichzeitig verhältnifsmäfsige Theile der unmittelbar durch die Reibung erzeugten Electricitätsmenge entweder gebunden werden, oder durch vollständige Vereinigung mit ihrem Gegensatze in den natürlichen Gleichgewichtszustand zurücktreten. Die geriebene Harzscheibe läfst sich also betrachten wie aus einer grofsen Anzahl sehr dünner Schichten bestehend, deren jede an der vorderen, dem Reibzeuge zugewendeten Fläche negativ electrisch und bezüglich der Stärke in der Entfaltung dieses Zustandes im Uebergewichte ist über die positiv electrische Beschaffenheit der hinteren Fläche der vorhergehenden Schicht. Sämmtliche hinter einander befindlichen Lagen von — E vereinigen sich daher in ihrer Wirksamkeit nach Aufsen, die sich aus diesem Grunde weit über diejenige Stärke steigern läfst, welche sie vermöge der ausschliefslich nur an der Oberfläche, selbst bis zum Maximum der Dichte angehäuften Electricität würde erreichen können.

Dieses Eindringen der Electricität von der geriebenen Fläche in das Innere und als Folge Auftreten des entgegengesetzt electrischen Zustandes an der Hinterfläche, wenn diese nicht gerieben worden, bemerkt man bei trockenem und schlecht leitendem Glase, Harz, Guttapercha, Caoutchouc,

gebranntem und geschwefeltem Caoutchouc, Schwefel, Paraffin, Stearin, stark ausgetrocknetem Papier. — Eine dicke Lage geglätteten Papiers, schwach am Ofen getrocknet, dann auf eine nicht isolirte Metallplatte gelegt und auf der Oberfläche mit Pelz gerieben, wurde auf dieser Seite negativ electrisch, auf der nicht geriebenen Seite positiv. Je nachdem hierauf von der geriebenen oder der nicht geriebenen Papierseite abgeblättert wurde, zeigten die dadurch entblöfst gewordenen Flächen negative oder positive electrische Beschaffenheit.

Legte man zwei ungleichartige Körper auf einander, z. B. ein Blatt Papier auf Glas oder eine Glasscheibe auf eine Schellackscheibe, so wurde durch das Reiben des einen Körpers immer auch der andere, und zwar in gleichem Sinne electrisirt. Also die Glasfläche unter dem Papier erhielt — E, die Harzfläche unter dem Glase + E.

Die bekannte Eigenschaft des trockenen Papiers, wenn es, während man es reibt, auf einer ebenen Fläche aufliegt, an dieser anzuhängen, beruht gerade auf der Eigenthümlichkeit, dafs die nicht geriebene Papierseite und die Fläche worauf es liegt, entgegengesetzt electrische Zustände annehmen.

8. Die Fähigkeit des geriebenen Glases, den electrischen Vertheilungszustand durch seine ganze Masse anzunehmen, äufsert einen bedeutenden Einflufs auf die Ausgiebigkeit der Glaselectrisirmaschinen.

Auf einer gut isolirenden, übrigens ganz unelectrischen Glasscheibe kann durch einen einzigen Strich mit dem frisch amalgamirten Reibzeuge Electricität in ziemlich reichlicher Menge erzeugt werden. Wenn man unmittelbar darauf die Spiritusflamme nähert, so verschwindet die entwickelte Ladung, und die Glasscheibe, an das Electroscop gehalten, erscheint wieder ganz oder fast ganz unelectrisch. Hatte man jedoch der frei gewordenen Electricität einige Zeit gelassen,

die natürlichen Electricitäten des Glases zu vertheilen, oder war das Reiben öfter wiederholt worden und nähert man dann erst die Flamme, so zeigt sich das Glas nachher negativ electrisch, anfangs nur, wenn die nicht geriebene Seite an das Electroscop gehalten wird, bei fortgesetzter Einwirkung aber scheinbar auf beiden Seiten. Gleichwohl lehrt die electrophorische Prüfung, dafs in allen Fällen die geriebene Fläche auch nach der Annäherung der Flamme positiv electrisch geblieben, die nicht geriebene Fläche aber negativ electrisch geworden ist.

Der Vertheilungszustand, welchen die Reibung hervorruft, erreicht, wie man sieht, erst nach und nach seine gröfste Entfaltung und wächst also einige Zeit während der Fortdauer der Reibung. In demselben Verhältnisse mufs derjenige Theil der Electricität zunehmen, welcher nach seiner Erzeugung durch Reibung durch Annäherung der Flamme nicht unmittelbar wieder weggenommen werden kann.

Ueberläfst man eine geriebene Glasscheibe, nachdem sie der Flamme genähert worden war und — E dadurch das Uebergewicht erhalten hatte, einige Zeit, ohne Belegung, sich selbst, so verschwindet das Uebergewicht der — E und die Scheibe gewinnt wieder die entgegengesetzte Beschaffenheit. Von Neuem kann ihr dann + E durch die Flamme entzogen werden. Hatte man durch starkes einseitiges Reiben die electrische Vertheilung des Glases hinlänglich entwickelt, so läfst sich durch abwechselndes Annähern der geriebenen und nichtgeriebenen Seite an die Flamme abwechselnd die negative und positive electrische Beschaffenheit des Glases zum Uebergewicht bringen, wiewohl in stufenweise abnehmendem Grade, bis endlich alle Spuren von Electricität verschwunden sind. Ein stark electrisirtes Glas, das man sich selbst überläfst, wird schliefslich ebenfalls unelectrisch; doch ist lange Zeit dazu erforderlich. Mittelst der electrophorischen Prüfung

überzeugte ich mich, dafs häufig Tage und Wochen nicht ausreichen. Das wirksamste Mittel, eine electrisirte Glasscheibe wieder unelectrisch zu machen, ist das Behauchen; es mufs jedoch an beiden Seiten geschehen.

Wenn eine isolirende Scheibe auf beiden Seiten gerieben wurde, entweder gleichzeitig, oder auf isolirender Unterlage liegend, so zeigt die electrophorische Prüfung auf beiden Seiten begreiflich gleichartige electrische Beschaffenheit. Nähert man dann die eine Seite der Flamme, so scheint nachher diese Seite in den entgegengesetzten Zustand getreten zu sein, während die Intensität auf der andern Seite abgenommen hat.

Waren zwei Glasscheiben auf einander gelegt, die beiden Aufsenflächen kräftig gerieben, endlich die eine derselben von der Flamme bespült worden, so wirkte diese, electrophorisch geprüft, auch jetzt vertheilend mit — E. Nach der Trennung beider Scheiben zeigten sich dennoch die beiden früheren Aufsenflächen mit positiver, die Innenflächen mit negativer Electricität beladen. Die Reibung auf beiden Seiten hindert also weder die electrische Vertheilung der Glasmasse, noch die Bindung eines Theils der Reibungselectricität.

Das eigenthümliche electrische Verhalten einer gut isolirenden Glasscheibe mufs sich natürlich bei dem Glase der Electrisirmaschine wiederfinden. Bei den Cylindermaschinen kann nur auf einer Seite gerieben werden; der innere Raum ist vom Zutritte und Wechsel der Luft gewöhnlich ganz abgeschlossen. Das Glas verliert daher nur schwierig und erst nach langer Zeit den einmal angenommenen Vertheilungszustand. Eine verhältnifsmäfsige Menge von positiver Electricität wird dadurch stets zurückgehalten und folglich der Abflufs der durch Reibung entwickelten + E während des Vorübergangs der Cylinderfläche vor den Saugspitzen vermindert.

Wenn die Cylindermaschine bei nicht sehr trockener Luft, und ohne Erwärmung durch glühende Kohlen, eine kurze Zeit im Gebrauche gewesen war, und wenn man dann eine kleine Metallscheibe hinter den Spitzen des abgeleiteten ersten Conductors auf den Glascylinder legte, ableitend berührte und isolirt wieder abhob, so fand sie sich mit — E behaftet. Da diefs Vertheilungselectricität war, so folgt, dafs ein Theil der durch Reibung erzeugten + E von den Spitzen, wie nahe diese auch der Glasfläche stehen mochten, nicht aufgenommen werden konnte. Um diesen Betrag hatte sich also die Ausgiebigkeit der Maschine vermindert.

Der Cylinder dieser Maschine ist 40 Centimeter lang und hält 35 Centimeter im Durchmesser; er ist von sehr gut isolirendem Glase verfertigt. Um denselben zu einer kräftigen Wirksamkeit zu bringen, ist es gleichwohl fast immer erforderlich, dafs er zuvor eine kurze Zeit der strahlenden Wärme glühender Kohlen ausgesetzt werde. Die auf dem Conductor angehäufte Electricität nimmt dann eine hinlänglich grofse Spannung an, um Funken von 8 Zoll Länge auf einen mit dem Reibzeug verbundenen Leiter senden zu können. Die wirkliche Ausgiebigkeit, verglichen mit der einer Scheibenmaschine von 85 Centimeter Durchmesser der Scheibe, bleibt dessenungeachtet nur gering.

Auf einer hinter den Spitzen an den Glascylinder angelegten Metallscheibe wurde jetzt + E gebunden, ein Uebergewicht an negativer Electricität des Glases andeutend. Da indessen schon vorher ein Theil der entwickelten + E der Einwirkung der Saugspitzen entgangen war, so ist es einleuchtend, dafs auch jetzt nicht alle, durch Reibung erzeugte + E auf den Conductor übergetreten sein konnte. Die Atmosphärenwirkung dieses Rückstandes mufste folglich durch das Uebermafs der auf der inneren Seite des Cylinders entwickelten — E verdeckt worden sein.

Die von mir benutzte Scheibenmaschine ist so eingerichtet, dafs sich Saugspitzen nach Bedürfnifs entweder nur an einer Seite, oder auch an beiden Seiten leicht und ohne Zeitverlust anbringen und wieder entfernen lassen. Die Scheibe, von 5^{mm} Dicke, wirkt kräftig bei jeder Witterung, und ohne der Erwärmung zu bedürfen. Um die Ausgiebigkeit zu messen bediente ich mich einer Lane'schen Flasche von 6,4 Quadratdecimeter äufserer Belegung, deren beide Kugeln bei allen Versuchen einen Luftraum von nur 2^{mm} zwischen sich liefsen.

Der Conductor der Maschine war mit der inneren Belegung, die äufsere Belegung mit dem Reibzeuge verbunden. Den geringen Abstand der Kugeln hatte ich gewählt, um jeden Verlust in Folge grofser Zunahme der Spannung möglichst zu vermindern. Einer geringeren Schlagweite als 2^{mm} bedurfte es nicht zu diesem Zwecke, denn Vorversuche hatten mir gezeigt, dafs Veränderungen in der Umdrehungszeit, selbst bis zur dreifachen anfänglichen Geschwindigkeit, keinen Einflufs auf die Anzahl Funken oder Entladungsschläge hatten, welche je für eine gleiche Anzahl Umdrehungen erfolgten.

Wenn die Maschine längere Zeit nicht gebraucht worden und das Amalgam auf den Reibzeugen gleichförmig aufgestrichen war, erhielt man für 10 Umdrehungen 30 Funken, und zwar gleichgültig, ob Saugspitzen an beiden Seiten, oder auch nur an einer in Wirksamkeit gesetzt wurden. Nachdem ich diesen Punkt durch häufig wiederholte Versuche wenigstens für meine Maschine festgestellt hatte, bediente ich mich in der Folge meistens nur einer Spitzenreihe auf einer Seite der Glasscheibe.

Der Grad der Lufttrockene zeigte sich nicht ganz ohne Einflufs; doch scheint dadurch, auch bei ziemlich feuchter Luft, die Ausgiebigkeit, durch Funken von 2^{mm} Schlagweite gemessen, nicht um mehr als 5 oder höchstens 6 Funken

heruntergedrückt zu werden. Den Grund dieses geringen Unterschiedes, den man nach den an der Cylindermaschine gemachten Erfahrungen nicht erwarten sollte, vermuthe ich in dem Umstande, dafs die Reibzeuge an der Scheibe sich fester anpressen lassen, wodurch letztere schon nach wenigen Umdrehungen von einem grofsen Theile etwa daran haftender Flüssigkeit befreit wird. Aus demselben Grunde bekommt man denn auch gewöhnlich nicht gleich das Maximum der Funkenzahl, sondern bemerkt eine Steigerung bis zu den ersten 30 bis 40 Umdrehungen.

Dann erhält sich die Kraft der Maschine eine Zeit lang fast constant und beginnt endlich zu sinken, allmälig bis zur Hälfte der gröfsten Stärke. Wenn die mit gutem Amalgam sehr gleichförmig bedeckten Reibzeuge durch Federdruck in möglichst gute Berührung mit der Glasscheibe gebracht sind, so hält sich die Zahl von ungefähr 15 Entladungen der Mafsfläche für 10 Umdrehungen ziemlich lange unverändert. War jedoch das Amalgam schon abgenutzt und das Reibkissen während des Gebrauches staubig geworden, so kann man zwar nach längerer Ruhe der Maschine ebenfalls 28 bis 30 Funken für 10 Umdrehungen erlangen, allein die Abnahme ist dann auffallend rascher und bleibt auch nicht so lange bei der Hälfte der anfänglichen Kraft stehen.

Die Maschine, deren Kraft durch einige Zeit fortgesetzten Gebrauch in der angegebenen Weise abgenommen hatte, erholt sich sichtlich schon nach einigen Minuten der Ruhe, und zwar ohne dafs unterdessen die geringste Aenderung mit dem Reibzeuge vorgenommen wurde. Nach starkem Gebrauch indessen, und wenn die anfängliche Kraft auf die Hälfte oder noch weiter heruntergegangen war, dauerte es bei trockener Witterung häufig 8 und selbst 14 Tage, bis die ganze ursprüngliche Wirksamkeit sich wieder hergestellt hatte. Dieses Ziel konnte übrigens durch die längere Ruhezeit

vollständig erreicht werden, auch ohne das Amalgam des Reibzeuges zu erneuern und selbst ohne Reinigung des Glases.

Diese Veränderlichkeit in der Kraft der Electrisirmaschine ist ohne Zweifel schon oft beobachtet worden. Dafs aber die besonderen Umstände, mit welchen sie zusammenhängt, nicht längst genauer untersucht und allgemein bekannt sind, mag wohl darin seinen Grund haben, dafs die Maschine selten längere Zeit ohne Unterbrechung benutzt wird, und dafs, wo man bei dauernderem Gebrauche eine bedeutende Abnahme vielleicht wahrnahm, man eine genügende Erklärung in der vermehrten Luftfeuchtigkeit und in der Abnutzung der Reibzeuge zu finden glaubte. Diese beiden Einflüsse bilden jedoch, wie schon bemerkt wurde, gewöhnlich nicht die Hauptursache der bei anhaltendem Gebrauche abnehmenden Kraft der Scheibenmaschine. Diese Ursache hat man vielmehr in den Veränderungen der electrischen Beschaffenheit des Glases zu suchen.

Um eine beliebige Stelle der Glasscheibe auf ihren electrischen Zustand zu prüfen, wurde das schon weiter oben beschriebene Verfahren angewendet. Man bedeckte die betreffende Stelle mit einer Metallplatte, die dann ableitend berührt und isolirt abgehoben wurde. Sollte aber der electrische Zustand an einer Stelle der Oberfläche möglichst unabhängig von dem Einflusse der gegenüberliegenden Glasfläche untersucht werden, so geschah diefs nach der electrophorischen Prüfung; d. h. beide einander gegenüberliegenden Stellen wurden gleichzeitig mit Metallplatten belegt und im Uebrigen wie vorher verfahren.

Auf diese Weise fand man, dafs alle Stellen der Scheibe zwischen Reibzeug und Spitzen auf beiden Seiten, während der ganzen Zeit des Gebrauches, positiv electrisch waren. Diefs versteht sich von selbst, da beide Seiten der Scheibe

gleichzeitig gerieben wurden. Hinter den Spitzen dagegen zeigt das Glas ein wechselndes Verhalten. Wenn die Scheibe nach dem Ergebnifs der electrophorischen Prüfung sich vor dem Gebrauche noch ganz unelectrisch verhalten hatte, wenn ferner während des Gebrauches der Conductor abgeleitet war, so wurde nach einmaligem Umdrehen in der an irgend einer Stelle hinter den Spitzen angelegten Metallplatte gewöhnlich auf beiden Seiten des Glases — E gebunden. Hiernach schien es, dafs auf beiden Seiten ein Theil der durch die Reibung entwickelten positiven Electricität zurückgehalten worden war. Nach wiederholten Umdrehungen verschwand dieses Uebergewicht der + E zuerst auf der Seite der Saugspitzen und — E kam zum Vorschein, während gleichzeitig auf der andern Seite, wo die Saugspitzen fehlten, die vertheilende Kraft der + E ebenfalls abnahm, jedoch später erlosch und in — E überging. Wenn zu irgend einer späteren Periode, während das Reiben fortgedauert hatte, die Metallplatte abwechselnd auf der Seite der Spitzen und der andern Seite angelegt, ableitend berührt, isolirt abgehoben und an das Electroscop gebracht wurde, so zeigte sie sich von beiden Seiten der Scheibe stets gleichartig mit + E geladen, wenn auch am stärksten von derjenigen Seite, gegen welche die Spitzen gerichtet waren. Solche positive Ladungen durch Vertheilung, die auf ein sehr stark entwickeltes Uebergewicht der — E im Glase hinweisen, erhielt die Metallplatte selbst dann, wenn sie in zwei Zoll Abstand von der Scheibe gehalten wurde, sowohl auf der einen wie auf der andern Seite derselben. Dessen ungeachtet war nach der Aussage der electrophorischen Prüfung das Glas nur auf der Seite der Saugspitzen negativ electrisch geworden, auf der andern Seite während der ganzen Zeit der Reibung positiv electrisch geblieben.

Ein sehr stark entwickeltes Uebergewicht der negativen Electricität an solchen Stellen der Scheibe, welche eben an den Spitzen vorübergegangen waren, fällt immer mit einer geringen Ausgiebigkeit der Maschine zusammen. Wenige Minuten der Ruhe reichen dann hin, eine merkliche Abnahme jenes Uebergewichtes herbeizuführen; gleichzeitig vermehrt sich wieder die Funkenzahl. Wartet man länger, so tritt + E zuerst wieder an der Seite des Glases hervor, wo die Spitzen nicht eingewirkt hatten, später aber auch an der Seite der Spitzen. Die Atmosphärenwirkung der so wieder fühlbar gewordenen + E bleibt jedoch gering und verliert sich, gewöhnlich nach mehreren Tagen, bis auf geringe Spuren. Indessen selbst in dieser Periode des sich verlierenden Vertheilungszustandes kann man durch die electrophorische Prüfung noch starke Ladungen, selbst bis zum Ueberschlagen knisternder Funken erhalten. Erst nachdem alle diese Aeufserungen nach vorhandener Vertheilung verschwunden sind, arbeitet die Maschine mit der ursprünglichen Kraft.

Das electrische Verhalten der Glasscheibe blieb im Wesentlichen unverändert, wenn man Saugspitzen an beiden Seiten benutzte. Auch in diesem Falle war die Verminderung der Ausgiebigkeit begleitet von einem allmälig anwachsenden Uebergewichte von — E an allen Stellen des Glases hinter den Saugspitzen, bis zum folgenden Reibzeuge. Aber auch in diesem Falle fand sich nach der electrophorischen Prüfung immer nur die eine Seite des Glases negativ, die andere positiv electrisch. Die Richtung dieser Polarisation wechselte, je nachdem man die eine oder die andere Spitzenreihe der Scheibe etwas näher stellte.

Wenn der Conductor während der Umdrehung der Scheibe nicht abgeleitet ist, so vermindert sich die Aus-

giebigkeit zwar ebenfalls, aber viel langsamer als bei abgeleitetem Conductor. Als letzterer sammt seinen Saugspitzen ganz entfernt worden war und erst nach lange fortgesetztem Umdrehen der Scheibe wieder an seine Stelle gebracht wurde, blieben von anfangs 30 Funken der Mafsfläche immer noch 15 bis 22. Unter 15 Funken liefs sich unter diesen Verhältnissen die Ausgiebigkeit selbst durch mehrere hundert Umdrehungen nicht herabdrücken.

Aus diesen verschiedenen Erfahrungen geht hervor, dafs ungeachtet des Reibens auf beiden Seiten der Electrisirscheibe eine Vertheilung der natürlichen Electricitäten des Glases und in Folge davon Auftreten von — E im Inneren und Bindung eines grofsen Theils der durch die Reibung erzeugten + E nicht gehindert werden kann. Die Electricitätsmenge, welche dadurch schon gleich nach den ersten Umdrehungen zurückgehalten wird, beträgt ungefähr die Hälfte, nämlich die ganze Menge der auf der einen Seite der Scheibe entwickelten positiven Electricität. So wenigstens zeigt es sich bei einer Scheibe von 5^{mm} Dicke. Undenkbar wäre es nicht, dafs dünnere Scheiben gleich starke Vertheilungseffecte nicht so leicht würden aufkommen lassen, denn es ist gewifs, dafs die von beiden Seiten gleichzeitigen Einwirkungen einander entgegengesetzt sind und daher theilweise sich aufheben müssen.

Abreiben mit warmem Wollenzeug oder Pelzwerk ist ein sehr bekanntes Hülfsmittel, die geschwächte Kraft einer Electrisirscheibe wieder zu heben. Dieser Vortheil wird aber nicht blofs (so wie man früher allgemein angenommen zu haben scheint) durch die Entfernung von Staub und Feuchtigkeit von den Glasflächen erzielt.

In verschiedenen Schriften wird angeführt, dafs Reiben mit Pelzwerk, insbesondere mit Katzenpelz, das Glas negativ electrisch mache; bei Gläsern mit reiner, polirter Glasfläche

habe ich diefs nie gefunden. Auch die von mir benutzte Electrisirscheibe wurde durch Reiben mit diesen Stoffen positiv electrisch. Diese Operation brachte jedoch keinen oder nur ganz geringen Nutzen, wenn die Maschine lange Zeit geruht hatte. Dagegen konnte die durch langen Gebrauch fast unwirksam gewordene Scheibe allein schon durch Abreiben mit Katzenpelz wenigstens auf die Hälfte der anfänglichen Kraft zurückgeführt werden. Dabei kam es hauptsächlich darauf an, das Glas auf der Seite der Spitzen fest abzureiben, auf der andern Seite konnte diese Operation ohne merklichen Nachtheil ganz unterbleiben.

Ein Lederkissen, mit Amalgam überstrichen, zeigte sich häufig noch wirksamer als Pelz; beide Mittel führten zu dem günstigsten Erfolge, wenn man sich begnügte, bei geöffneten Reibzeugen nur die den Saugspitzen zugewendete Fläche der Scheibe wiederholt abzureiben, während die Spitzen selbst abgenommen waren. Es ist einleuchtend, dafs hierdurch eine der früheren gerade entgegengesetzte electrische Vertheilung im Glase hervorgerufen, folglich jener frühere, die Wirksamkeit der Scheibe störende Vertheilungszustand theilweise zernichtet wurde. Damit stimmte auch das Verhalten der Glasscheibe überein, denn ihre überwiegend gewordene electronegative Atmosphärenwirkung verschwand dauernd und selbst auf der nicht abgeriebenen Glasfläche trat + E wieder hervor.

Durch das Abreiben auf der Seite der Spitzen kann man jedoch nur einen Theil, etwa die Hälfte bis zu $^2/_3$ der durch anhaltenden Gebrauch verminderten Wirksamkeit der Maschine wieder herstellen. Die ganze anfängliche Kraft rasch wieder zu gewinnen gelang mir weder auf diesem, noch auf einem andern Wege.

Die Scheibe der Electrisirmaschine hat einen Durchmesser von 85 Centimeter; ein Viertheil ihrer Oberfläche

wird nicht gerieben. Die geriebene Fläche beträgt demnach 4254 Quadratcentimeter. Da aber zwei Reibzeuge vorhanden sind und beide Seiten der Scheibe gerieben werden, so hat man eigentlich 17016 Quadratcentimeter geriebene Fläche in Rechnung zu nehmen.

Die zu den oben angeführten Versuchen benutzte Cylindermaschine hat einen Umfang von 110 Centimeter und ihr Reibzeug ist 25 Centimeter lang, die geriebene Fläche hat daher 2750 Quadratcentimeter Inhalt. Diese Maschine lieferte, wenn das Glas durch glühende Kohlen getrocknet war sehr regelmäfsig für 20 Umdrehungen 9 Ladungen der Mafsflasche; die Scheibenmaschine, bei voller Wirksamkeit, für dieselbe Anzahl Umdrehungen 60 Ladungen. Die Ausgiebigkeit beider Maschinen verhält sich demnach wie 1 : 6,6, während ihre geriebenen Flächen im Verhältnifs von 1 : 6,2 stehen. Die Ausgiebigkeit ist also so ziemlich der geriebenen Fläche (deren Gröfse im obigen Sinne genommen) proportional, wobei jedoch die Scheibenmaschine noch immer den Vorzug hat, der Erwärmung nicht zu bedürfen.

Ueber einige Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_n; von *F. Guthrie*.

Dritte Abhandlung *).

Die Einführung von Nitroxin **) in organische Substanzen und die Bildung der s. g. Nitroverbindungen ist bis

*) Chem. Soc. Qu. J, XIII, 129. Die beiden vorausgehenden Abhandlungen vgl. diese Annalen CXIII, 266 u. CXVI, 284. *D. R.*

**) Es empfiehlt sich die Bezeichnung *Nitroxin* für NO_4; entsprechend der Benennung Chloride, Jodide u. a. wären dann die s. g. sal-

jetzt, mit anscheinend einer einzigen Ausnahme*), durch die Einwirkung von Salpetersäure, für sich oder mit Schwefelsäure gemischt, bewerkstelligt worden. Die Ursache hiervon liegt klar vor : eine solche Einführung bestand in jedem Falle in der *Ersetzung* von Wasserstoff durch Nitroxin. Die Salpetersäure bietet ihr fünftes Atom Sauerstoff dem zu ersetzenden Wasserstoff dar, während das Nitroxin selbst diesen Wasserstoff ersetzt. Eine solche natürlich als Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft vor sich gehende Ersetzung läfst sich allgemein ausdrücken durch die Gleichung :

$$C_m \ldots . H_n + p(ONO_4) = C_m \ldots . H_{n-p}(NO_4)_p + pHO,$$

und ist ganz entsprechend der bei der Einwirkung von Chlor vor sich gehenden Bildung von Chlorsubstitutionsproducten :

$$C_m \ldots . H_n + p(ClCl) = C_m \ldots . H_{n-p}Cl_p + pHCl$$

und vermuthlich auch entsprechend dem bei dem Einführen von Chlor mittelst unterchloriger Säure statthabenden Vorgang.

Die Bildung von Amylenbinitroxid $C_{10}H_{10} . 2NO_4$ bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Amylen **) liefs natürlich sofort die Frage sich aufwerfen, ob die Kohlenwasserstoffe C_nH_n, welche sich direct mit 2 At. salzbildender Elemente ohne Elimination von Wasserstoffsäuren verbinden können, sich gegen Nitroxin in ähnlicher Weise verhalten.

Wird Nitroxin, durch Erhitzen von wasserfreiem salpetersaurem Blei dargestellt, durch ein leeres Gefäfs und dann

---

petrigsauren Salze $MONO_3$, wie schon früher vorgeschlagen, als Nitroxide MNO_4 zu betrachten und zu bezeichnen. Weiter bemerke ich noch bezüglich der Nomenclatur, dafs, wie Bichloräthylen die Verbindung $C_4H_2Cl_2$ und Aethylenbichlorid die Verbindung $C_4H_4Cl_2$ bedeutet, so ich die Verbindung $C_{20}H_7NO_4$ als Nitroxinaphtalin und die Verbindung $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$ als Amylenbinitroxid bezeichne.

*) Vgl. unten bei Nitroxinaphtalin.

**) Diese Annalen CXVI, 248.

in einen Amylen enthaltenden Kolben geleitet, so findet sofort Absorption des Gases statt und das Amylen wird allmälig zu einer taigigen Masse kleiner Krystalle. Um Verlust zu vermeiden, wird der Kolben zweckmäfsig mittelst einer Kältemischung abgekühlt. Das Product wird auf ein Filter gegeben, zur Beseitigung einer die Krystalle begleitenden öligen Flüssigkeit mit kaltem Alkohol gewaschen, dann aus siedendem Aether umkrystallisirt und im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. So dargestellt ergab die Substanz die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_2O_8$:

	berechnet	gefunden
C_{10}	37,09	37,26
H_{10}	6,18	6,51
N_2	17,22	17,66
O_8	39,51	—

Diese Substanz ist somit Amylenbinitroxid $C_{10}H_{10}.2NO_4$ und identisch mit dem durch Einwirkung von Salpetersäure auf Amylen erhaltenen krystallinischen Körper. Sie ist insofern merkwürdig, als sie die einzige bekannte, dem Oel des ölbildenden Gases isotype Nitroxinverbindung ist, aber noch merkwürdiger, sofern ihre letztere Bildungsweise das einzige Beispiel im Bereich der organischen Chemie bietet, wo das freie Nitroxin wie ein salzbildendes Element ohne Elimination von Wasserstoff einwirkt. — Amylenbinitroxid ist nur wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol; es löst sich auch in Aether und in Schwefelkohlenstoff, ist aber ganz unlöslich in Wasser. Es krystallisirt in kleinen quadratischen und rectangulären farblosen durchsichtigen Tafeln.

Bei dem Erhitzen in einer trockenen Röhre zersetzt sich das Amylenbinitroxid genau bei 95° C., wobei sich ein Gas entwickelt und eine Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew. als das des Wassers entsteht. Als die Zersetzung in einer starken

zugeschmolzenen Glasröhre durch Erhitzen auf 100° bewerkstelligt wurde, entwich bei dem Oeffnen der Röhre viel Gas, welches feuchtes Lackmuspapier roth färbte. Eine andere Portion der Substanz wurde in derselben Weise bei Gegenwart von Wasser behandelt. Als nach dem Oeffnen der Röhre das saure Wasser mit Ammoniak neutralisirt und die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht wurde, blieb ein Rückstand, welcher bei dem Erhitzen Stickstoff entwickelte. Das aus dem Amylenbinitroxid frei gewordene Gas war somit salpetrige Säure NO_3 oder Nitroxinwasserstoffsäure HNO_4.

Zunächst war die Natur des flüssigen Productes zu bestimmen, welches bei der Darstellung des Amylenbinitroxids als Begleiter desselben auftritt.

Die abfiltrirte und die vom Waschen des Amylenbinitroxids mit Alkohol herrührende Flüssigkeit wurden nach mehrstündigem Eindampfen auf dem Wasserbad mit Wasser gewaschen und getrocknet; es wurde auf diese Art eine bernsteingelbe durchsichtige Flüssigkeit erhalten, die in Wasser untersank und sich mit diesem nicht mischte. Diese Flüssigkeit erlitt, eben so wenig wie das Amylenbinitroxid, keine Veränderung bei mehrtägigem Erhalten in einer Atmosphäre von Nitroxin. Die bei der Analyse der Flüssigkeit gefundenen Zahlen entsprechen sehr nahe der Zusammensetzung eines Gemisches von gleichen Aequivalenten Amylenbinitroxid und salpetersaurem Amyl :

	berechnet $C_{10}H_{10} \cdot 2NO_4 + C_{10}H_{11}O \cdot NO_5$	gefunden
C	40,67	40,94
H	7,12	7,87.

Obgleich die Gegenwart von Amyl auf die Zersetzung eines anderen Moleculs Amylen hinweisen würde, erscheint doch die oben angegebene Zusammensetzung des fraglichen

Gemisches aus folgenden Gründen wahrscheinlich. Beim Erhitzen desselben auf 95° (der Temperatur, bei welcher auch $C_{10}H_{10} . 2NO_4$ zersetzt wird) tritt Zersetzung ein, wobei die Temperatur von selbst auf 170° steigt und der gröfsere Theil der Flüssigkeit übergeht. Durch Rectification wurde eine Portion erhalten, welche fast constant bei 160° siedete, und deren Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{11}O . NO_5$ annähernd entsprach :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	45,11	46,40
Wasserstoff	8,27	8,40.

Bei dem Kochen eines Theils des Destillates mit alkoholischer Kalilösung wurde salpetersaures Kali gebildet. Auch die ursprüngliche Flüssigkeit gab unter denselben Umständen salpetersaures Kali.

Salpetersaures Amyl scheint auch unter den flüssigen Producten enthalten zu sein, die sich bei dem Erhitzen des Amylenbinitroxids für sich bilden.

Bei dem Erhitzen des Amylenbinitroxids mit Aetzkalk entsteht eine aromatische Substanz, welche vom Valeral verschieden und wahrscheinlich Amylenäther $C_{10}H_{10}O_2$ ist.

Die Einwirkung von Schwefelammonium, Wasserstoff im Entstehungszustand und anderen Reductionsmitteln auf Amylenbinitroxid verdient genauere Untersuchung.

Bis jetzt sind meine Versuche, Nitroxin mit Aethylen zu vereinigen, erfolglos geblieben.

Weder Stickoxydul noch Stickoxyd wirkt auf Amylen ein. Die Verwandtschaft des Amylens zu Nitroxin ist so grofs, dafs sich mittelst dieses Kohlenwasserstoffs eine selbst geringe Spur von Nitroxin in den eben genannten Oxydationsstufen des Stickstoffs erkennen läfst. Wird z. B. Amylen durch eine Trichterröhre in einen Kupfer und Salpetersäure enthaltenden Kolben gebracht, der ganz kalt erhalten wird

und aus welchem die Luft durch das bereits entwickelte Gas ausgetrieben ist, so bilden sich fortwährend wenn auch langsam Krystalle von Amylenbinitroxid; läfst man aber das Stickoxyd erst durch schwefelsaures Eisenoxydul absorbiren, und entwickelt dann das Gas aus dieser Lösung*) und läfst es durch Amylen in einem Apparate streichen, aus welchem vorher die Luft durch einen Strom von Kohlensäure ausgetrieben wurde, so tritt keine Veränderung ein.

Nitroxinaphtalin (Nitronaphtalin). — Die Untersuchungen Laurent's und anderer Chemiker haben seit langer Zeit festgestellt, dafs das Naphtalin als ein dem Aethylen analoger Körper zu betrachten ist**); es verbindet sich direct mit Chlor zu Naphtalinbichlorid $C_{20}H_8Cl_2$, und wenn es sich auch mit 4 At. eines salzbildenden Elements vereinigen kann, wie in dem Quadrichlorid $C_{20}H_8Cl_4$, dem Terchlorobromid $C_{20}H_8Cl_3Br$ und den zahlreichen idiotypen Substanzen $C_{20}H_6Cl_2Cl_4$, $C_{20}H_6Br_2Cl_4$ u. s. w., so ist, wie wir bei der Untersuchung des Verhaltens von Aethylen und Amylen zu Chlorschwefel bereits gesehen haben und in dem später Folgenden noch weiter bewiesen sehen werden, die Vereinigung mit 4 At. eines salzbildenden Elementes etwas für die dem Aethylen isotypen Substanzen ganz naturgemäfs Annehmbares. Wie das Aethylen, verbindet sich auch das Naphtalin mit wasserfreier Schwefelsäure sowohl als mit Schwefelsäurehydrat, und endlich finden wir es auch noch in dem Naphtalamin $C_{20}H_8HN$ den zweiatomigen Character einer mit dem Aethylen isotypen Substanz bewahrend, sofern es hier 2 At. Wasserstoff des Ammoniaks ersetzt.

---

*) Bunsen's gasometrische Methoden, S. 55.

**) Die dem ölbildenden Gase sich analog verhaltenden Kohlenwasserstoffe bezeichnet Guthrie allgemein als *Olefine*. *D. R.*

Aus Laurent's Untersuchung der Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin ging vorzugsweise die Erkenntnifs von drei Nitroxinsubstitutionsproducten hervor, die nicht mit dem Naphtalinbichlorid sondern mit dem Naphtalin selbst idiotyp sind :

Nitroxinaphtalin	$C_{20}H_7(NO_4)$
Binitroxinaphtalin	$C_{20}H_6(NO_4)_2$
Trinitroxinaphtalin	$C_{20}H_5(NO_4)_3$.

In Erinnerung einerseits an die Analogie, welche zwischen diesen Substanzen und den idiotypen chlorhaltigen Derivaten des Aethylens statt hat, und andererseits an die oben beschriebene directe Vereinigung des Amylens mit Nitroxin, liefse sich *a priori* als möglich betrachten, dafs man Naphtalinnitroxid oder Naphtalinbinitroxid durch die Einwirkung von Nitroxin auf Naphtalin erhalten könne. Ob nun gleich Laurent diese Reaction als ein Verfahren zur Darstellung von Nitroxinaphtalin giebt, hielt ich es doch, da der von ihm in dieser Weise erhaltene Körper nicht analysirt worden zu sein scheint, der Mühe werth, Laurent's Versuch zu wiederholen.

Wird Naphtalin in einen überschüssiges Nitroxin enthaltenden Kolben gebracht, so findet eine beträchtliche Wärmeentwickelung statt, spärliche weifse Dämpfe bilden sich, die sich rasch wieder absetzen, und eine ölige Flüssigkeit entsteht, die beim Abkühlen erstarrt. Um die Einwirkung eine vollständige sein zu lassen, wird der einen Ueberschufs von Nitroxin enthaltende Kolben verkorkt, und das Product wiederholt geschüttelt und geschmolzen. Durch nachheriges Umschmelzen desselben unter Wasser, Trocknen und Umkrystallisiren aus Aether wurde eine Substanz erhalten, die bei der Analyse der Formel $C_{20}H_7(NO_4)$ entsprechende Zahlen ergab :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	69,36	69,49
Wasserstoff	4,05	4,20.

Das hier gebildete Product ist somit unzweifelhaft Nitroxinaphtalin. Nitroxin verhält sich also gegen Naphtalin dem Brom ähnlicher als dem Chlor, denn während das erstere Bromnaphtalin bildet, läfst das letztere Naphtalinbichlorid entstehen :

$$C_{20}H_8 + 2\,Cl = C_{20}H_8Cl_2$$
$$C_{20}H_8 + 2\,Br = C_{20}H_7Br + HBr$$
$$C_{20}H_8 + 2\,NO_4 = C_{20}H_7NO_4 + HNO_4.$$

Aethylenbisulfochlorid. — Obgleich, wie früher *) gezeigt wurde, Aethylen und Chlorbisulfid bei gewöhnlicher Temperatur und überhaupt unter gewöhnlichen Umständen nicht auf einander einwirken, und bei dem Erwärmen auf 139° das Aethylenmolecul aus einander geht **), versuchte ich doch noch einmal, die zwei genannten Körper direct zu vereinigen, weil die entstehende Verbindung, falls sie sich der isotypen Amylenverbindung ähnlich verhielte, den Ausgangspunkt für eine Reihe sehr wichtiger Derivate abgeben würde ***).

Wird Schwefelbichlorid in einer Atmosphäre von trockenem Aethylengas in einem verschlossenen Gefäfse dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, so vereinigen sich beide Körper langsam aber fast vollständig, wobei indessen Chlorwasserstoff frei wird.

Werden einige Gramm Chlorbisulfid in ein wohl verschliefsbares Gefäfs gebracht, in welchem dann die Luft durch Aethylengas verdrängt wird, und wird nun, nach Verschlufs des Gefäfses mit einem mit Wachs bestrichenen Stopfen und

*) Guthrie in diesen Annalen CXIII, 272; Niemann daselbst CXIII, 290.

**) Diese Annalen CXVI, 235 ff.

***) Vgl. die folgende (vierte) Abhandlung.

übergebundenem Caoutchouc, das Ganze zwanzig Stunden lang in siedendes Wasser eingetaucht gelassen, so zeigt sich jetzt, dafs sehr vollständige Absorption stattgefunden hat, während nur eine Spur Chlorwasserstoff gebildet wurde. Das Gefäfs mag nun nochmals mit Aethylengas gefüllt und dieselbe Operation drei- bis viermal wiederholt werden. Das resultirende Product wird dann mit warmem Wasser geschüttelt, getrocknet, mit Aether digerirt, filtrirt, das Filtrat im luftverdünnten Raume bis zum Verjagen des Aethers eingedampft, nochmals in möglichst wenig Aether gelöst, filtrirt und im luftverdünnten Raume zur Trockne gebracht. Die Zusammensetzung des auf diese Art gereinigten Products entsprach der Formel $C_4H_4S_2Cl$:

	berechnet	gefunden
C_4	25,13	25,93
H_4	4,19	4,30
S_2	33,51	33,47
Cl	37,17	36,29.

Diese Substanz ist nach der früher angenommenen Nomenclatur als *Aethylenbisulfochlorid* $C_4H_4 . S_2Cl$ zu bezeichnen.

Aethylenbisulfochlorid hat einen nicht unangenehmen aber nicht wohl zu beschreibenden Geruch; es schmeckt intensiv süfs und stechend. Wie das Aethylenbichlorosulfid übt es lange andauernd eine die Augenlider angreifende Wirkung aus*). Es ist blafsgelb, von 1,346 spec. Gewicht bei 19°. Wie die früher beschriebenen chlor- und schwefelhaltigen Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_n wird es durch Hitze unter Entwickelung eines unerträglichen Geruchs zersetzt.

---

*) Ein Tropfen desselben unter die Zunge gebracht zerstört die Epidermis und verursacht mehrere Tage lang anhaltende Schmerzen.

In einer folgenden Mittheilung werde ich die Einwirkung wasserfreier Oxyde und von Oxydhydraten auf diese Substanz beschreiben, und das Verhalten derselben und des damit isotypen Amylenbisulfochlorids zu einigen der metallhaltigen Radicale.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

5. Ueber Traubenzucker, Salicinzucker und Amygdalinzucker;

von *O. Schmidt.*

Bekanntlich hat man unter dem Namen Glucoside Verbindungen zusammengefafst, die unter Einwirkung verdünnter Säuren oder gewisser Fermente die Elemente des Wassers aufnehmen und in Zucker und andere Verbindungen zerfallen. Die Zahl dieser Glucoside hat sich in letzter Zeit bedeutend vermehrt, weil sehr viele Stoffe, die man früher nach einer oder der andern hervorragenden Eigenschaft oder gerade wegen Mangel einer solchen zu den Farbstoffen, Bitterstoffen, indifferenten Pflanzenstoffen u. s. w. zählte, jetzt bei genauer chemischer Untersuchung sich als sog. gepaarte Zuckerverbindungen herausstellen. Die Untersuchungen beschränkten sich in den meisten Fällen auf die Stoffe, welche neben dem Zucker auftraten, indem man wohl in der Regel voraussetzte, letzterer sei Traubenzucker. Diese Voraussetzung mag auch in vielen Fällen zutreffen, weil der Traubenzucker sehr ver-

breitet im Pflanzenreiche ist und er wahrscheinlich an der Bildung der Glucoside sich betheiligte oder aus ihrer Zersetzung hervorging. Aber auch der Rohrzucker findet sich häufig in den Pflanzen, und macht er einen Bestandtheil eines Glucosids aus, so kann man wohl hoffen, ihn daraus, wenn auch nicht unverändert, doch in so characteristischen Zersetzungsproducten abzuscheiden, dafs an seinem Vorhandensein nicht gezweifelt werden kann. Wird z. B. das Glucosid zur Zerlegung mit einer verdünnten Säure erwärmt, so erleidet der darin angenommene Rohrzucker allerdings auch eine Umwandlung, und zwar, wie die schönen Versuche Dubrunfaut's*) zeigen, in rechtsdrehenden Traubenzucker und einen linksdrehenden syrupförmigen Zucker, welches Gemenge die Polarisationsebene nach *links* ablenkt. Ich will hier schon bemerken, dafs die nach Zersetzung des Salicins, Amygdalins und Phloridzins mit Säuren erhaltene Lösung die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, mithin kein Rohrzucker aus diesen Glucosiden abgeschieden wird, der sich dann erst durch Säuren auf angegebene Art zersetzte.

Die Darstellung des vom Traubenzucker verschiedenen Quercitrinzuckers von Rigaud**) und das Mannitan aus dem Chinovin von Hlasiwetz***) läfst es endlich keineswegs als eine ausgemachte Sache erscheinen, dafs bei der Zersetzung der Glucoside der abgeschiedene Zucker *nur* Traubenzucker sein könne, vielmehr fordern diese Facta zu neuen Untersuchungen in derselben Richtung auf.

Meine Untersuchungen führte ich mit Salicin und Amygdalin (und Phloridzin) aus, weil diese ohne zu bedeutende Kosten in hinreichender Menge zu erhalten sind. Zuerst

---

*) Compt. rend. XLII, 901.

**) Diese Annalen XC, 283.

***) Daselbst CXI, 188.

stellte ich aber noch einige Versuche mit dem Traubenzucker an, um vollkommen vertraut mit den Methoden zu sein, die mir später zur Bestimmung des aus jenen Glucosiden abgeschiedenen Zuckers dienen sollten.

Traubenzucker aus Honig. — Der Honig wurde mit kaltem Weingeist angerührt, dann auf ein Filter gebracht und durch Auswaschen mit kaltem Weingeist der nicht krystallisirende Fruchtzucker entfernt; der zwischen Papier abgepreſste Traubenzucker wurde in wenig Wasser gelöst, die filtrirte Lösung im Wasserbade zum Syrup verdunstet und die nach einiger Zeit abgeschiedenen blumenkohlartigen Krystalle noch zweimal aus heiſsem käuflichem absolutem Alkohol (97 pC.) umkrystallisirt. Die aus absolutem Alkohol anschiefsenden nadelförmigen Krystalle des Traubenzuckers enthalten *kein Krystallwasser* und sind nach der Formel $C_6H_{12}O_6$ zusammengesetzt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure (wobei der Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$, H_2O sein Krystallwasser nicht abgiebt) verloren diese Krystalle bei 110° nur 0,8 pC., in einem anderen Falle 0,3 pC. Wasser, während der gewöhnliche Traubenzucker bei gleicher Behandlung 9,09 pC. verliert. Diese nicht einmal 1 pC. betragende Menge Wasser kann noch anhängende Feuchtigkeit gewesen sein, oder, was mir wahrscheinlicher ist, von einer geringen Beimengung des gewöhnlichen Traubenzuckers $C_6H_{14}O_7$ herrühren. — Der krystallisirte wasserfreie Traubenzucker schmilzt bei 146° (der wasserhaltige bei 86°), und anhaltend im Schmelzen bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur erhalten färbt er sich bräunlich und ist nach dem Erkalten hygroscopisch, welches wahrscheinlich in einer anhängenden Caramelbildung seinen Grund hat.

Von den bei 110° getrockneten Krystallen lieferten 0,280 Grm. 0,408 Grm. Kohlensäure und 0,172 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$	Gefunden
C	40,00	39,74
H	6,67	6,82
O	53,33	53,44
	100,00	100,00.

Das optische Verhalten dieses Zuckers wurde in einem Mitscherlich'schen Polarisationsapparate geprüft, dessen Rohr 200^{mm} lang war; mit diesem Apparat konnte die Ablenkung nur auf ganze Grade genau abgelesen werden, die zehntel Grade mufste ich schätzen. Die gefundenen Werthe sind daher nur als annähernd richtig zu betrachten. — Eine Lösung, die 12 pC. des Zuckers enthielt und das spec. Gew. 1,048 besafs, gab für die Uebergangsfarbe unmittelbar nach der Lösung eine Ablenkung von 24,7 bis 24°,8, nach 36 Stunden 13°,7. Eine Lösung, die 6 pC. des Zuckers enthielt, lenkte nach 36 Stunden um 6°,5 ab. Genau ebenso verhält sich der Zucker nach dem Erhitzen auf 110°; wird er aber bei 146° zum Schmelzen gebracht, so besitzt er *sogleich* nach der Auflösung die geringere spec. Drehkraft ($[\alpha] = 57°,6$). Nach dem ersten Versuch berechnet sich die spec. Drehkraft $[\alpha]$ für den ohne Krystallwasser krystallisirten Traubenzucker unmittelbar nach der Lösung $[\alpha] = \frac{24,7}{0,114.2.1,048} = 103°$; nachdem das Rotationsvermögen constant geworden ist $[\alpha] = \frac{13,7}{0,114.2.1,048} = 57°,0$.

Es verhält sich mithin der ohne Krystallwasser krystallisirte Traubenzucker gegen polarisirtes Licht wie der durch Erhitzen auf 60 bis 80° ohne Schmelzung entwässerte gewöhnliche Traubenzucker, für den die beiden Werthe $[\alpha] = 104°$ und $[\alpha] = 57°,6$ beobachtet sind.

Noch einige Eigenschaften des krystallisirten wasserfreien Traubenzuckers habe ich nicht an dem aus Honig dar-

gestellten, sondern am Salicinzucker und Amygdalinzucker beobachtet und werde sie bei diesen anführen.

Um das Verhalten der aus den Glucosiden abgeschiedenen Zucker gegen Kupferlösung zu prüfen, wurde nach Fehling und nach Städeler und Krause*) bereitete Lösung mit reinem, bei 110° getrocknetem Traubenzucker titrirt. Von der Zuckerlösung enthielten 100 CC. = 0,2 Grm. $C_6H_{12}O_6$. Zur Reduction von 10 CC. der Fehling'schen Lösung waren erforderlich 24 CC. dieser Zuckerlösung, welche 0,048 Grm. Zucker enthalten. (Mittel aus 10 Versuchen, bei welchen im Maximum 24,2 CC., im Minimum 23,8 CC. verbraucht wurden). Zur Reduction von 22 CC. der Städeler- und Krause'schen Lösung waren erforderlich 29,2 CC. Zuckerlösung, welche 0,0584 Zucker enthalten. (In 10 Versuchen wurde jedesmal dieselbe Zahl erhalten.) Diese Bestimmung des Zuckers mit einer alkalischen Kupferlösung gehört in der That zu den genauesten quantitativen Methoden. Da es mein Hauptzweck nicht war, die verschiedenen quantitativen Methoden der Zuckerbestimmung mit einander zu vergleichen, unterliefs ich es, Versuche mit der Schiff'schen**) Kupferlösung und mit der von Gentele***) vorgeschlagenen kalischen Kaliumeisencyanidlösung anzustellen, welche auch schon von anderer Seite †) als weniger brauchbar erkannt ist.

1. *Salicin.* — Der Salicinzucker ist von Piria ††) dargestellt und beschrieben; die zum Syrup verdampfte Lösung setzte beim Stehen kleine warzenförmige Krystalle ab, welche

*) Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1854, 746.

**) Diese Annalen CXII, 368.

***) Chem. Centralblatt 1859, 504.

†) Stammer, chem. Centralblatt 1860, 870.

††) Diese Annalen XXX, 182.

die Zusammensetzung des Traubenzuckers besafsen, mit Hefe versetzt gährten, von Alkalien gebräunt wurden und mit Salpetersäure Oxalsäure lieferten.

Ich liefs eine wässerige Lösung des Salicins mit Emulsin (3 Thl. auf 50 Thl. Salicin) 24 Stunden bei 30 bis 40° in Berührung, wobei viel Saligenin herauskrystallisirte. Die nach dem Erkalten filtrirte Flüssigkeit wurde etwas concentrirt und dann so oft (16 mal) mit Aether geschüttelt, bis das Saligenin vollständig entfernt war, bis Eisenchlorid keine violette Färbung mehr hervorbrachte. Die zum Syrup verdunstete Lösung setzte nach 4 Wochen nur wenig gelblich gefärbte Krystalle ab, deren weingeistige Lösung mit Thierkohle entfärbt und wieder zum Syrup verdunstet wurde. Da dieser auch nach langem Stehen keine Kystalle lieferte, löste ich ihn in fast absolutem (97 procentigem) Alkohol und brachte die Lösung unter eine Glocke neben gebranntem Kalk und Schwefelsäure; nach 3 Wochen hatte sich eine Kruste farbloser Krystalle von wasserfreiem Traubenzucker abgeschieden, während der davon getrennte Syrup — der wegen schwach gelblicher Färbung nochmals mit Thierkohle behandelt werden mufste — auch nach einem Monate über Schwefelsäure stehend keine Krystalle lieferte. Erst beim Stehen an der Luft nahm er Wasser aus derselben auf und lieferte schon nach 24 Stunden Krystalle des gewöhnlichen wasserhaltigen Traubenzuckers.

Wasserfreier Traubenzucker aus Salicin. — Unter dem Mikroscop erscheint dieser Zucker aus einem Conglomerat kleiner Nadeln bestehend; er krystallisirt leicht wieder aus einer Lösung in absolutem Alkohol. Er enthält wechselnde Mengen (hygroscopisches) Wasser, das über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam entweicht. Lufttrockene Krystalle verloren nach ein- bis zweimonatlichem Stehen über Schwefelsäure 0,9 bis 1,5 pC. Wasser; nach

etwa einmonatlichem Stehen über Schwefelsäure verloren sie beim Erhitzen auf 110° noch 1,4 pC. Wasser, nach zweimonatlichem Stehen über Schwefelsäure bei 110° nur noch 0,8 pC. Wasser. Dieses Wasser, obgleich es nach 2 Monaten nicht vollständig von der Schwefelsäure aufgenommen wurde, halte ich doch nur für hygroscopisches, weil die Menge (0,8 pC.) zu gering ist, um daraus eine wahrscheinliche Formel zu berechnen. — Das anhängende Wasser übt auch einen Einfluſs auf den Schmelzpunkt der Krystalle aus. Die lufttrockenen Krystalle schmelzen bei 140°, die über Schwefelsäure getrockneten bei 144° und die bei 110° getrockneten bei 146°. — Der Traubenzucker wird durch das Schmelzen modificirt, er zieht dann nämlich Wasser aus der Luft an, was vor dem Schmelzen nicht geschieht : 0,227 Grm. über Schwefelsäure getrocknet hatten nach 24 Stunden aus der Luft nur 0,0015 Grm. (= 0,6 pC.) Wasser aufgenommen, während unter gleichen Umständen 0,201 Grm. bei 146° geschmolzen nach 24 Stunden 0,023 Grm. (= 11,4 pC.) Wasser absorbirt hatten.

Der krystallisirte wasserfreie Traubenzucker verwandelt sich durchaus nicht so leicht wieder in den wasserhaltigen Zucker. Als 0,226 Grm. in wenig Wasser gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunstet wurde, blieben 0,233 Grm., es waren also nur 0,007 Grm. = 3,1 pC. Wasser aufgenommen, woraus folgt, daſs der wasserfreie Traubenzucker auch in wässeriger Lösung bestehen kann. (Es fehlte mir an Zeit, diesen interessanten Versuch mit wasserfreiem Traubenzucker aus Honig zu wiederholen.)

Bei der Analyse des bei 110° getrockneten Salicinzuckers gaben 0,249 Grm. 0,362 Grm. Kohlensäure und 0,158 Grm. Wasser.

	Berechnet nach $C_6H_{12}O_6$	Gefunden
C	40,00	40,01
H	6,67	7,05
O	53,33	52,94
	100,00	100,00.

Mit Hefe angestellt vergährte er vollständig.

Berechnet

1. 0,6 Grm. Zucker lieferten 0,290 Grm. Kohlensäure = 48,3 pC. 48,8 pC.
2. 0,6 Grm. Zucker lieferten 0,288 Grm. Kohlensäure = 48,0 pC.

Von einer Lösung, die 0,2 pC. bei 110° getrockneten Salicinzuckers enthielt, wurden verbraucht zur Fällung von 10 CC. Fehling'scher Kupferlösung 24,1 CC., zur Fällung von 22 CC. Städeler'scher Lösung 29,2 CC.

Die 12 pC. Zucker enthaltende Lösung drehte unmittelbar nach der Auflösung die Polarisationsebene um 24°, nach 36 Stunden um 13° nach rechts ab.

Dieser krystallisirte wasserfreie Salicinzucker ist also identisch mit dem aus Honig dargestellten wasserfreien Traubenzucker.

2. *Wasserhaltiger Traubenzucker aus Salicin.* — Er besafs ganz das Aussehen des gewöhnlichen Traubenzuckers und war wie dieser $C_6H_{12}O_6$, H_2O zusammengesetzt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure verlor er bei 110° (bei 86° trat schon Schmelzung ein) 9,1 pC. Wasser (berechnet 9,0 pC.)

Bei der Verbrennung lieferten 0,273 Grm. 0,366 Grm. Kohlensäure und 0,181 Grm. Wasser.

	Berechnet nach $C_6H_{14}O_7$	Gefunden
C	36,36	36,5
H	7,07	7,3
O	56,57	56,2
	100,00	100,0.

Der bei 110° getrocknete Zucker zeigte dasselbe Verhalten gegen polarisirtes Licht, wie der gewöhnliche Trauben-

zucker (bei 12 pC. Zucker unmittelbar nach der Lösung 13° Ablenkung).

Von einer 0,2 procentigen Lösung des nicht entwässerten Zuckers waren erforderlich zur Reduction von 10 CC. Fehling'scher Lösung 26,9 CC., zur Reduction von 22 CC. Städeler'scher Lösung 32,5 CC.; der Rechnung nach wären 26,4 und 32,1 CC. erforderlich gewesen.

Dieser Zucker ist daher identisch mit dem gewöhnlichen wasserhaltigen Traubenzucker.

2. *Amygdalin.* — Liebig und Wöhler*) zerlegten Amygdalin mit Emulsin, verdunsteten die Flüssigkeit in gelinder Wärme und erhielten einen süfsschmeckenden Syrup, in dem sich kleine harte Krystalle bildeten und der von Hefe in Gährung versetzt wurde.

Das Amygdalin stellte ich theils selbst dar, theils bezog ich es käuflich. Von der Reinheit überzeugte ich mich durch die Analyse.

1. 0,410 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 120° 0,042 Grm. Wasser.
2. 0,222 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,380 Grm. Kohlensäure und 0,133 Grm. Wasser.
3. 0,226 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten beim Glühen mit Natronkalk 0,0058 Grm. Stickstoff.

	Berechnet nach $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$	Gefunden
C	46,9	46,69
H	6,4	6,65
N	2,8	2,57
O	43,9	
	100,0.	

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	10,56	10,24.

*) Diese Annalen XXII, 21.

Das Amygdalin begann bei 160° sich zu bräunen und verlor bei anhaltendem Erhitzen auf 180° nur noch 0,3 pC. Wasser; es enthält daher nur 3 Mol. Krystallwasser.

Von diesem Amygdalin wurden 10 Thl. in 100 Thl. Wasser gelöst und nach dem Vermischen mit einer Lösung von 1 Thl. Emulsin in 10 Thl. Wasser bei 20 bis 30° einen Tag sich selbst überlassen; es wurde darauf das Bittermandelöl und die Blausäure durch Destillation entfernt, der filtrirte Rückstand verdunstet und ein braun gefärbter Syrup erhalten, aus dem sich der reine Zucker nur mit vielen Schwierigkeiten darstellen liefs. Ich vermuthe, dafs Zersetzungsproducte des Emulsins, die dem Zucker noch beigemengt waren, dieses Verhalten veranlafsten. Da Weingeist und Aether sich als unbrauchbar zur Reinigung erwiesen, wurde die wässerige Lösung mit Bleiessig vermischt, die vom reichlich entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und nach Entfernung des Schwefelbleies verdunstet. Aber auch jetzt wurde wieder ein gefärbter Syrup erhalten und die nach längerem Stehen abgesetzten Krystalle konnten auch nicht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle vollständig entfärbt werden. Ich trocknete sie über Schwefelsäure, zerrieb sie zum feinen Pulver und übergofs dasselbe auf einem Filter mit verdünntem Weingeist in kleinen Mengen, der die braunfärbende Substanz zuerst löste und farblosen Zucker zurückliefs. Dieselbe Operation wiederholte ich noch einmal mit dem abgepreſsten Rückstande, weil dieser sich an der Luft wieder braun färbte, und krystallisirte endlich aus absolutem Weingeist um. Auf diese Weise erhielt ich vollkommen reinen, wasserfreien, in Nadeln krystallisirenden Traubenzucker.*) Nach dem Trocknen über Schwefelsäure

*) Ich habe mich noch durch einen besonderen Versuch überzeugt, dafs Rohrzucker bei 40 bis 80 und 100° durch Emulsinlösung

verlor er bei 110° nur 0,6 pC. Wasser und schmolz dann bei 146°.

0,2105 Grm. lieferten 0,308 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

0,267 Grm. lieferten 0,390 Grm. Kohlensäure und 0,165 Grm. Wasser.

	Berechnet nach $C_6H_{12}O_6$	Gefunden	
C	40,00	39,9	39,8
H	6,67	6,8	6,8
O	53,33	53,3	53,4
	100,00	100,0	100,0.

Aus der Auflösung in wenig Wasser, die bei 50° dargestellt wurde, setzte er sich beim Stehen über Schwefelsäure in wasserhaltigen Krystallen ab.

Von diesen lieferten 0,342 Grm. bei der Analyse 0,453 Grm. Kohlensäure und 0,221 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	36,36	36,06
H	7,07	7,18.

Ich unterlasse es, hier die übrigen Versuche zu beschreiben, die ich genau so wie beim Salicinzucker anstellte, um das Verhalten bei der Gährung, gegen Kupferlösung und polarisirtes Licht zu bestimmen; die Zahlen fallen vollkommen mit den für Traubenzucker verlangten zusammen.

---

nicht verändert wird. Da durch das Emulsin (oder seine Zersetzungsproducte) aus der Fehling'schen Lösung Kupferoxydul abgeschieden wird, ferner die mit Emulsin behandelte Lösung nicht hinlänglich klar zur Polarisation war, so benutzte ich zur Erkennung des Traubenzuckers neben Rohrzucker eine Reaction, die wie ich glaube noch unbekannt ist: Wird eine Traubenzuckerlösung mit Bleiessig und Ammoniak vermischt, so entsteht ein weifser, nach einigen Augenblicken, besonders rasch beim Erwärmen sich roth färbender Niederschlag, während Rohrzucker bei gleicher Behandlung einen weifsen Niederschlag giebt, dessen Farbe sich beim Erhitzen nicht ändert; geringe Mengen Traubenzucker, die dem Rohrzucker beigemengt sind, veranlassen sogleich die rothe Färbung des Niederschlags.

3. *Phloridzin.* — Es ist mir nicht gelungen, den Zucker so rein zu gewinnen, dafs sich seine Eigenschaften studiren lassen. Das Phloridzin wurde längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure bei 80 bis 90° digerirt, nach dem Erkalten die Flüssigkeit vom Phloretin abfiltrirt, mit kohlensaurem Baryum behandelt, wieder filtrirt und zum Syrup verdunstet. Der Syrup war stark braun gefärbt und wurde defshalb mit absolutem Alkohol ausgezogen, der viel der färbenden Substanz ungelöst liefs, jedoch beim Verdunsten wieder braun gefärbte Zuckerkrystalle lieferte. Durch mehreremale wiederholte Ausfällung mit Bleiessig, Behandlung mit Thierkohle u. s. w. konnte keine Entfärbung herbeigeführt werden und schliefslich war durch Einwirkung der verschiedenen Reagentien der Zucker so verändert, dafs er über Schwefelsäure nicht mehr krystallisirte, sondern selbst noch nach einem halben Jahre einen gefärbten Syrup bildete. Im Vacuum trocknete er zu einer festen, wie es schien krystallinischen Masse ein, die aber an der Luft rasch zerflofs. Es scheint mir, dafs der Bleiessig allmälig eine Umänderung des Traubenzuckers, vielleicht in Glucinsäure bewirkt.

6. Notiz über Phloretin;

von *O. Schmidt* und *O. Hesse.*

Phloretin absorbirt sehr leicht Chlor und Brom und liefert damit Verbindungen, die theilweise in hübschen Krystallen anschiefsen, mit Chlor dargestellt aber so schwierig zu reinigen sind, dafs wir uns darauf beschränkten, nur die mit Brom erhaltenen näher zu untersuchen.

Uebergiefst man fein zerriebenes Phloretin mit Aether und tropft zu dem kalt gehaltenen Gemische Brom, so wird

dieses unter schwacher Erwärmung sogleich absorbirt. Findet eine bemerkbare Absorption von Brom nicht mehr statt, so hat man bei Anwendung von etwa 20 Grm. Phloretin ein Gemenge von dreifach- und vierfach-gebromtem Phloretin, aus dem sich aber durch Krystallisation weder das eine noch das andere ganz rein abscheiden läfst. Wir geben die analytischen Resultate der ersten, dritten und fünften Fraction. (Die Substanz wurde vor der Analyse bei 100° getrocknet.)

1. 0,234 Grm. lieferten 0,277 Grm. Kohlensäure und 0,044 Grm. Wasser.
3. 0,143 Grm. lieferten 0,1705 Grm. Kohlensäure und 0,029 Grm. Wasser.
5. 0,111 Grm. lieferten 0,139 Grm. Kohlensäure und 0,027 Grm. Wasser.

	$C_{15}H_{10}Br_4O_5$	1.	3.	5.	$C_{15}H_{11}Br_3O_5$
C	30,51	32,2	33,6	34,1	35,21
H	1,69	2,0	2,2	2,6	2,15.

Diese Analysen zeigen, dafs das Tribromphloretin in Alkohol etwas löslicher ist, als das Quadribromphloretin.

Wir behandelten unseren ganzen Vorrath an gebromtem Phloretin wiederum mit Brom und erwärmten zur Unterstützung der Reaction das Gemisch gelinde. Nachdem die Absorption des Broms aufgehört hatte, wurde die Substanz zur Entfernung des Broms, der Bromwasserstoffsäure und einiger anderen Verbindungen mit vielem Wasser ausgekocht, wobei der Rückstand bröcklich wurde, sich dann in starkem kochendem Alkohol leicht löste und beim Erkalten in kleinen Nadeln herauskrystallisirte. Die alkoholische Lösung lieferte beim Vermischen mit ihrem gleichen Vol. kochenden Wassers einen blafsgelblichen krystallinischen Niederschlag, welcher mehreremal mit verdünntem Alkohol ausgekocht und zuletzt aus starkem kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. — Die Krystalle verloren bei 100° nichts am Gewicht.

1. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt.

   0,2165 Grm. lieferten 0,2415 Grm. Kohlensäure und 0,037 Grm. Wasser.

   0,237 Grm. lieferten 0,301 Grm. Bromsilber.

2. Zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

   0,367 Grm. lieferten 0,408 Grm. Kohlensäure und 0,069 Grm. Wasser.

	Berechnet nach $C_{15}H_{10}Br_4O_5$		1.	2.
C	180	30,51	30,4	30,3
H	10	1,69	1,9	2,0
Br	320	54,23	54,0	—
O	80	13,57	—	—
	590	100,00.		

Das Quadribromphloretin bildet blafsgelbliche kleine Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten, zwischen 205 und 210° schmelzen, sich hierbei dunkelroth färben und unter Schäumen zersetzen. In kochendem Wasser ist es unlöslich, in kochendem Alkohol wenig löslich, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung nicht sogleich wieder vollständig ab; in Aether ist es ziemlich leicht löslich und die gelbe Lösung ist zwar durch Thierkohle etwas zu entfärben und scheidet zuerst farblose Krystalle ab, die aber nach kurzer Zeit eben so gelb gefärbt sind, wie zuvor. Natronlauge und Ammoniak lösen es mit gelber Farbe; die ammoniakalische Lösung färbt sich nach einiger Zeit braun. Kalkwasser färbt es beim Kochen violett, indem sich eine gleich gefärbte amorphe Substanz bildet.

Quadribromphloretin wird auch bei Behandlung des Phloridzins mit Brom erhalten. Etwa 1 Grm. Phloridzin wurde mit Aether übergossen und so viel Brom hinzugesetzt, als absorbirt wurde. Es löste sich fast alles Phloridzin und die Lösung wurde über Kalk und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der Rückstand bestand im Wesentlichen aus gebromtem Phloretin und wurde, um etwa noch beigemengtes Phloridzin zu zersetzen, mit wenig

Schwefelsäure behandelt. Das Ungelöste reinigten wir durch Umkrystallisiren aus Alhohol.

0,2225 Grm. lieferten 0,255 Grm. Kohlensäure und 0,0375 Grm. Wasser.

	Berechnet nach $C_{15}H_{10}Br_4O_5$	Gefunden
C	30,51	31,2
H	1,69	1,8.

Ueberschüssiges Brom zersetzt das Phloretin, namentlich in der Wärme. Kochendes Wasser entzieht dann der knetbaren Masse Stoffe, die sich beim Erkalten in Prismen absetzen und von Ammoniak leicht gelöst werden. Die ammoniakalische Lösung ist zuerst braun, färbt sich allmälig an der Luft schön purpurviolett und später wieder braun.

Erste Krystallisation : Weifse verfilzte Nadeln, zwischen 97 und 104° schmelzend, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrend und bei 90° 2,8 pC. Wasser verlierend.

0,196 Grm. bei 90° getrocknet lieferten 0,224 Grm. Kohlensäure und 0,041 Grm. Wasser.

Zweite Krystallisation : Blafs röthlich gefärbte Nadeln, 9,5 pC. Krystallwasser enthaltend.

0,181 Grm. der bei 95° getrockneten wasserfreien Substanz lieferten 0,162 Grm. Kohlensäure und 0,029 Grm. Wasser.

Der Rest der beiden Krystallisationen wurde mit Bromwasser behandelt und das Gemisch zur Entfernung des ungebundenen Broms gelinde erwärmt. Die Substanz backte hierbei zusammen, wurde aber beim Erkalten der Flüssigkeit fest, färbte sich bei 80° etwas röthlich, erlitt jedoch einen so unbedeutenden Verlust, dafs sie kein Krystallwasser mehr zu enthalten schien.

0,264 Grm. lieferten 0,2045 Grm. Kohlensäure und 0,030 Grm. Wasser.

Die aus den drei Analysen berechneten Zahlen liegen zwischen denen, welche das einfach- und das dreifach-gebromte Phloroglucin verlangt, und da diese Substanzen sich aufser-

dem gegen Ammoniak dem Phloroglucin ähnlich verhalten, so vermuthen wir, dafs sie Gemenge mehrerer Bromsubstitutionsproducte des Phloroglucins sind.

	$C_6H_5BrO_3$	1.	2.	3.	$C_6H_3Br_3O_3$
C	35,12	31,1	24,4	21,1	19,83
H	2,43	2,3	1,7	1,2	0,82.

Greifswald, 16. Februar 1861.

Ueber Cäsium und Rubidium.

(Aus einem Schreiben von *R. Bunsen* an *H. Kp.*)

Die erste ausführlichere Untersuchung der beiden neuen, von Kirchhoff und mir durch Spectralanalyse aufgefundenen Elemente hoffen wir in kurzer Zeit vollendet zu haben. Beide Körper sind in ihren Verbindungen dem Kalium zum Verwechseln ähnlich und können weder durch Reagenzien noch durch das Löthrohr von demselben unterschieden werden. Sie lassen sich nur im Spectralapparate in kleineren Mengen erkennen und machen daher diefs Instrument zu einem unentbehrlichen bei analytischen Arbeiten.

Das erste der beiden Metalle haben wir *Rubidium* genannt, von *rubidus*, dunkelroth, in Beziehung auf zwei sehr merkwürdige Spectrallinien desselben, welche noch jenseits der Fraunhofer'schen Linie *A* liegen und daher in einen Theil des Sonnenspectrums fallen, der nur noch durch aufserordentliche Hülfsmittel dem Auge sichtbar zu machen ist. In gröfster Menge haben wir das Metall in den Lepidolithen angetroffen: der zu Rozena in Mähren vorkommende enthält ungefähr $^2/_{1000}$ seines Gewichts an Rubidiumoxyd; reicher

noch scheint der sächsische zu sein. Spuren davon finden sich in fast allen Soolquellen; das Dürkheimer Mineralwasser enthält ungefähr zwei Zehnmilliontel, die dortige Bademutterlauge gegen vier Hunderttausendstel Chlorrubidium; im Kochbrunnen zu Wiesbaden, in der Ungemachquelle zu Baden-Baden und im neu erbohrten Soolsprudel zu Soden haben wir es ebenfalls nachweisen können. In allen im Handel verbreiteten Kaliumverbindungen scheint es in nachweisbaren Mengen nicht vorhanden zu sein. Rein erhält man die Rubidiumverbindungen am besten aus Lepidolith. Das Rubidium ist mit nur kleinen Mengen des zweiten neuen Metalls in dem Chlorplatinkaliumniederschlage enthalten, welchen man aus dem Alkalirückstande des Fossils erhält. Das Chlorplatinkalium erfordert zu seiner Lösung die neunzehnfache, das Chlorplatinrubidium dagegen die hundertachtundfünfzigfache Menge kochenden Wassers. Dadurch ist der Weg zur Abscheidung gegeben: Man kocht den Niederschlag zwanzigmal hinter einander mit *sehr wenig* Wasser aus, indem man das letztere jedesmal nur durch Abgiefsen von dem leicht sich absetzenden Niederschlage entfernt. Die Auskochungen werden dabei immer heller gefärbt. Der Niederschlag zeigt im Spectralapparate geprüft schon nach den ersten Auskochungen zwei neue blaue Linien, welche dicht neben der blauen Calciumlinie liegen, die wir in unsere erste Spectrentafel nicht mit aufgenommen haben, weil sie zu den schwächeren gehört; bei der weiteren Behandlung mit Wasser kommen dann bald auch die beiden rothen Linien jenseits *A* und noch mehrere andere weniger characteristische zum Vorschein, die sich auf dem Untergrunde eines continuirlichen Spectrums in Hell, Orange und Grün projiciren. Reducirt man den ausgekochten Niederschlag durch Wasserstoff, so läfst sich das Chlorrubidium leicht durch kochendes Wasser aus demselben ausziehen. Wir erhielten auf diese Weise

aus 150 Kilogramm Lepidolith ungefähr zwei Unzen schon ziemlich kaliumfreies Rubidiumsalz. Um die letzten Spuren von Kalium zu entfernen, braucht man nur die Verbindung aus erhitzter, mäfsig verdünnter Lösung abermals durch Platinchlorid zu fällen und die jedesmal durch Wasserstoff reducirte Fällung noch zwei- bis dreimal auf dieselbe Weise zu behandeln. Um die Verbindung von den noch darin vorkommenden Spuren des zweiten neuen Metalls zu befreien, hat man dieselbe nur in kohlensaures Salz zu verwandeln und wiederholt mit Alkohol auszuziehen, worin sich die Verunreinigung auflöst. — Das im Kreise der Säule in Quecksilber abgeschiedene Rubidium bildet ein Amalgam von silberweifser Farbe und krystallinischem Gefüge. Dieses Amalgam oxydirt sich an der Luft schnell unter Erhitzung, zersetzt das Wasser in der Kälte und verhält sich, mit Wasser und Kaliumamalgam zu einer Kette verbunden, positiv gegen dieses. Das Rubidium steht daher in der electromotorischen Reihe noch über dem Kalium. Sein Atomgewicht ist Rb = 85,36 (H = 1), also um mehr als das Doppelte gröfser, als das des Kaliums. Folgende Verbindungen sind bis jetzt von uns analysirt worden :

$\dot{Rb}\dot{H}$ + aq. : fast in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol löslich; beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzend und $\dot{Rb}\dot{H}$ zurücklassend, das beim weiteren Erhitzen leicht schmilzt, sein Wasseratom dabei nicht verliert, caustisch wie Aetzkali wirkt, in Wasser unter lebhafter Erhitzung sich löst und an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht.

$\dot{Rb}\ddot{C}$ + aq. : undeutlich ausgebildete, in Alkohol unlösliche, stark alkalisch reagirende Krystalle, die beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzen und $\dot{Rb}\ddot{C}$ als sandiges Pulver zurücklassen, das beim Erhitzen leicht schmilzt, an der Luft zerfliefst und dabei noch ein Atom Kohlensäure aufnimmt; die wässerige Lösung wirkt wie Pottasche auf die Haut.

reinen Cäsiumverbindungen haben wir uns der Mutterlauge des Dürkheimer Soolwassers bedient. Es stand uns dabei ein nur Alkaliverbindungen enthaltender Salzrückstand aus ungefähr 40000 Kilogramm des Soolwassers zu Gebote, in dessen Besitz wir durch Dr. Gundlach's zuvorkommende Güte gesetzt worden sind. Fällt man diesen Rückstand mit Platinchlorid und behandelt man die Fällung wie bei der Darstellung der reinen Rubidiumverbindungen angegeben, so erhält man ein Gemenge von Chlorplatincäsium mit Chlorplatinrubidium, da das erstere noch schwieriger in kochendem Wasser löslich ist, als das letztere. Zur Entfernung des Rubidiums verwandelt man den Platinniederschlag in kohlensaures Salz, aus dem sich das kohlensaure Cäsiumoxyd durch wiederholte Extraction mit absolutem Alkohol, worin es löslich ist, ausziehen läfst. Um die letzten Antheile Kali und Rubidiumoxyd, welche das Salz noch enthalten kann, zu entfernen, macht man dasselbe ungefähr zu $^4/_5$ mit Barytwasser ätzend und zieht die in einer Silberschale abgedampfte Masse mit möglichst wenig absolutem Alkohol aus, wobei sich nur das ätzende Cäsiumoxyd unter Zurücklassung von kohlensaurem Kalium- und Rubidiumoxyd löst. Wiederholt man diese Operation, bis die Masse im Spectralapparat keine oder nur noch eine ganz geringe Reaction auf Kalium und Rubidium zeigt, so erhält man bei noch weiterer Behandlung Producte von nicht mehr veränderlichem Atomgewicht. Die spärliche Menge des so mühsam gewonnenen Materials hat es uns noch nicht gestattet, das *reine* Cäsiummetall in einer zur Untersuchung hinlänglichen Menge zu reduciren, was ohne Zweifel durch Behandlung des kohlensauren Cäsiumoxyds mit Kohle in einem erhitzten Flintenlauf leicht gelingen wird. Das Amalgam des Metalls läfst sich leicht aus Chlorcäsiumlösung im Kreise der Säule darstellen. Dasselbe zersetzt das Wasser in der Kälte und oxydirt sich unter Erhitzung an der Luft, indem es sich

mit zerfliefsendem caustischem Cäsiumoxyd überzieht. Es verhält sich nicht nur gegen Kalium-, sondern auch gegen Rubidiumamalgam electropositiv und ist daher der electropositivste Körper unter allen bis jetzt bekannten Elementen. Weder vom Kalium noch vom Rubidium läfst sich das Cäsium durch sein Verhalten gegen Reagentien oder vor dem Löthrohr unterscheiden. Im Spectralapparat erkennt man dagegen leicht, wie bei dem Rubidium, noch einige Tausendtel eines Milligramms; selbst kieselsaures Cäsiumoxyd zeigt die blauen Linien Cs α, Cs β noch auf die ausgezeichnetste Weise. Das Atomgewicht des Cäsiums ist sehr merkwürdig; es ist nächst dem Golde und Jod das gröfste von allen Elementen. Uebereinstimmende Versuche gaben den Werth Cs = 123,4 (H = 1). Die hauptsächlichsten von uns analysirten Verbindungen sind folgende :

$\dot{C}s\dot{H}$ + aq. : undeutlich krystallisirte, zerfliefsliche, höchst caustische Verbindung, die in der Glühhitze ein Atom Wasser zurückhält, Platin angreift, am Draht in der Flamme erhitzt völlig verdampft und in Alkohol leicht löslich ist.

$\dot{C}s\ddot{C}$ + aq. : undeutlich ausgebildete Krystalle, beim Erhitzen ein wasserfreies, sandiges Pulver bildend, das bei 19° C. die 9,1 fache Menge und bei 78°,4 C. die 5 fache Menge absoluten Alkohols zu seiner Lösung erfordert; sehr caustisch, an der Luft zerfliefsend und allmälig in das zweifach-kohlensaure Salz übergehend. Unter Erhitzung im Wasser fast in allen Verhältnissen löslich.

$\dot{C}s\ddot{C}_2\dot{H}$: ziemlich deutliche, aber nicht mefsbare, prismatische, an der Luft beständige, glasglänzende, kaum noch alkalisch reagirende Krystalle, die beim Glühen leicht in das einfach-kohlensaure Salz übergehen.

$\dot{C}s\dddot{N}$: Wasserfrei wie Salpeter, aber nicht mit diesem, sondern mit dem salpetersauren Rubidiumoxyd isomorph; $\dot{a} : \dot{b} : \dot{c} = 1 : 1 : 0{,}7135$; mit den Flächen P . ∞P . P2 . ∞P2 . 0P . $^3/_4$P;

wie Salpeter kühlend, salzig schmeckend; in der 10fachen Menge Wasser löslich.

$\dot{C}s\ddot{S}$: Ebenfalls wasserfrei, in undeutlichen, harten, nicht mefsbaren, bündelförmig gruppirten, luftbeständigen Krystallen; ein Theil des Salzes erfordert bei — 2° C. nur 0,63 Theile Wasser zur Lösung, das schwefelsaure Kali erfordert unter denselben Umständen 12,5 Theile Wasser. Das Salz bildet mit $\dot{M}g\ddot{S}$, $\dot{C}o\ddot{S}$ u. s. w. Doppelsalze, die dem Typus $\dot{K}a\ddot{S} + \dot{M}g\ddot{S} + 6\,\dot{H}$ angehören und mit den entsprechenden Kali- und Ammoniumoxydsalzen isomorph sind. $\dot{C}s\ddot{S} + \dot{C}o\ddot{S} + 6\,\dot{H}$ zeigte folgende Flächen : $0P\,.\,\infty P\,.\,+P\,.\,[P\infty]\,.\,+2P\infty\,.\,\infty P2$. $\dot{C}s\ddot{S}$ bildet mit $\ddot{A}l\ddot{S}_3$ einen in glasglänzenden regulären Octaëdern krystallisirenden Alaun.

CsCl : Krystallisirt in Würfeln und unterscheidet sich von KCl und RbCl dadurch, dafs es wie LiCl an der Luft zerfliefslich ist; beim schwachen Glühen schmelzend, etwas flüchtig und an der Luft leicht etwas basisch werdend. Chlorcäsium enthält 22,3, das Chlorrubidium 29,7 und das Chlorkalium 47,5 pC. Chlor.

$CsCl, PtCl_2$: Hellgelbes sandiges Pulver, das aus glänzenden, durchsichtigen, mikroscopischen regulären Octaëdern besteht. Ist von den drei Platindoppelchlorüren des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums das schwerlöslichste, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, welche die in 100 Theilen Wasser löslichen Salzmengen angiebt :

	$KCl, PtCl_2$	$RbCl, PtCl_2$	$CsCl, PtCl_2$
0° C.	0,74	0,184	0,024
10	0,90	0,154	0,050
20	1,12	0,141	0,079
30	1,41	0,145	0,110
40	1,76	0,166	0,142
50	2,17	0,203	0,177
60	2,64	0,258	0,213
70	3,19	0,329	0,251
80	3,79	0,417	0,291
90	4,45	0,521	0,332
100	5,18	0,634	0,377.

Ueber Bildung von Butylmilchsäure aus Buttersäure durch Vermittelung der Monobrombuttersäure;

von Dr. *Alex. Naumann.*

Entsprechend der Bildung von Glycolsäure aus Essigsäure liefs sich das Entstehen der von Wurtz*) durch Behandlung von Amylglycol mit Salpetersäure schon erhaltenen Butylmilchsäure aus Buttersäure voraussehen. Es kam nur zunächst darauf an, ein Substitutionsproduct der Buttersäure darzustellen, welches an Stelle eines Atomes Wasserstoff ein Atom Chlor oder Brom enthielte. — Durch Behandeln von Buttersäure mit trockenem Chlorgas im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur oder schneller bei 100° scheint sich vorzugsweise Bichlorbuttersäure zu bilden. Wenigstens wurden bei zwei derartigen Versuchen, welche so lange fortgesetzt wurden, als sich noch durch Auftreten reichlicher Salzsäuredämpfe eine starke Einwirkung des Chlors kund gab, Producte erhalten, deren Chlorgehalte sich nach Verjagung der Salzsäure durch einen Strom trockener Kohlensäure bei 100° zu 43,5 und 42,51 pC. bestimmten, die also der Bichlorbuttersäure nahezu entsprachen, welche 45,22 pC. Chlor verlangt. Dieses Chlorsubstitutionsproduct der Buttersäure liefs sich ohne Zersetzung nicht destilliren.

Ein Versuch mit Brom gab für besagten Zweck günstigere Resultate. Gleiche Molecüle Buttersäure und Brom wurden in einem Verbrennungsrohre, das sie zu etwa ein Drittel seines Rauminhaltes erfüllten, eingeschlossen. Dabei wurde auf möglichsten Ausschlufs von Wasser, welches leicht zu Explosionen Veranlassung zu geben scheint, und auf Aus-

*) Diese Annalen CVII, 192.

treibung der Luft durch dem Zuschmelzen vorangehendes gelindes Erwärmen Acht gehabt. Das so zubereitete Rohr wurde im Wasserbade erhitzt. Nach einigen Stunden hatten die über der Flüssigkeit stehenden braunen Dämpfe eine hellere Färbung angenommen. Zur Verringerung der Gefahr des Explodirens wurde die Spitze der erkalteten Röhre durch eine Lampe erweicht und so das Ausströmen von Bromwasserstoff vermittelt. Das wieder zugeschmolzene Rohr wurde nun abermals auf 100° erhitzt, bis die Entfärbung der Dämpfe auf Vollendung der Einwirkung schliefsen liefs. Die so erhaltene gelbgefärbte Flüssigkeit wurde behufs vollständiger Entfernung von Bromwasserstoffsäure auf 100° erhitzt und ein Strom trockener Kohlensäure durchgeleitet. Nach Austreibung der Bromwasserstoffsäure stärker erhitzt, liefs sie gegen 160° wenig Buttersäure übergehen und sich dann ohne Veränderung auf eine Temperatur von 180° bringen. Die rückständige zähe, gelbgefärbte Flüssigkeit enthielt 50,63 pC. Brom; Monobrombuttersäure erfordert 47,90 pC. Brom. Sie war schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem, mit Wasserdämpfen flüchtig, leicht löslich in Alkohol, mischbar mit Aether. Gegen 200° trat unter Entwickelung von Bromwasserstoff Zersetzung derselben ein. Es mufste sonach darauf verzichtet werden, die Monobrombuttersäure durch Destillation rein zu erhalten. Gleich ungünstige Resultate für Reindarstellung der Monobrombuttersäure gab der Versuch, Salze derselben zu erzeugen. Durch Neutralisation mit Alkalien und Eindampfen im Wasserbade wurde Brommetall und ein gelbbrauner, durch Aether ausziehbarer Syrup erhalten, welcher nach den Ergebnissen einer Analyse im Wesentlichen aus Butylmilchsäure bestand, nebenbei aber noch ein bromhaltiges Product, wahrscheinlich von Bibrombuttersäure herrührende Brombutylmilchsäure enthielt. Doch war diese Umsetzung erst nach längerem Erhitzen auf 100° voll-

ständig. Auch durch Auflösen der kohlensauren Salze schwerer Metalle, z. B. des Blei's, in wässeriger warmer Lösung der erhaltenen rohen Monobrombuttersäure wurde beim Abdampfen Brommetall erhalten. — Es wurde defshalb von der Reindarstellung der Monobrombuttersäure überhaupt abgesehen und nur noch die Darstellung der Butylmilchsäure im Auge behalten, welche auch auf folgende Weise gelang. Aus dem nach obigem Verfahren durch Einwirkung gleicher Molecüle Brom und Buttersäure erhaltenen Producte wurde durch Erwärmen und Schütteln die Bromwasserstoffsäure und noch etwas freies Brom gröfstentheils ausgetrieben und dasselbe hierauf mit Natronlauge stark übersättigt, so dafs bei nachherigem Eindampfen und längerem Erhitzen im Wasserbade stets eine alkalische Reaction vorhanden war. Die so erhaltene Masse wurde mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht und mit Aether geschüttelt. Letzterer hinterliefs nach dem Verdunsten einen gelbbraunen sauren Syrup, zu dessen heifser wässeriger Lösung kohlensaures Zinkoxyd so lange gesetzt wurde, als noch eine Auflösung desselben statthatte. Die von etwas überschüssigem kohlensaurem Zinkoxyd abfiltrirte, schwach sauer reagirende Flüssigkeit schied, im Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft, beim Erkalten weifse Krystallblättchen aus, die auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen wurden, bis das Waschwasser auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag mehr gab. Hierauf aus möglichst wenig heifsem Wasser nochmals umkrystallisirt ergaben sie bei der Verbrennung im Sauerstoffgas folgende Resultate :

0,2955 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes lieferten 0,3805 Grm. Kohlensäure und 0,1425 Grm. Wasser. Im Porcellanschiffchen hinterblieben 0,0895 Grm. Zinkoxyd. Hieraus berechnen sich folgende Procentgehalte :

Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	35,10	C_4	35,40
Wasserstoff	5,34	H_7	5,16
Zink	23,99	Zn	24,04
Sauerstoff	35,74	O_3	35,40
			100,00.

Ferner verloren 0,7677 Grm. des lufttrockenen butylmilchsauren Zinkoxyds bei 120° 0,0902 Grm. Wasser, entsprechend 11,75 pC. $C_4H_7ZnO_3 + H_2O$ verlangt 11,72 pC. Verlust. Doch zogen die bei 120° entwässerten Krystalle aus der Luft schnell Wasser an und hatten nach 24stündigem Stehen im offenen Uhrglas schon 80 pC. ihres früheren Wassergehalts wieder aufgenommen.

Zur Isolirung der Butylmilchsäure wurde das Zinksalz in heifsem Wasser gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Filtrat im Wasserbade eingedampft. Hierbei hinterblieb ein schwach gelbgefärbter Syrup, der nach 24stündigem Stehen über concentrirter Schwefelsäure zu einer fast weifsen Masse erstarrt war. Diese, wiewohl noch nicht ganz trocken, der Analyse unterworfen, ergab nachstehende, eine weitere Analyse der vollständig getrockneten Säure als überflüssig erweisende Resultate :

Beim Verbrennen im Sauerstoffgas lieferten nämlich 0,2623 Grm. der Säure 0,4160 Grm. Kohlensäure und 0,1880 Grm. Wasser.

Diefs entspricht einer Säure von der Formel $C_4H_8O_3$ mit nahe 6 pC. Wasser. Es wurden nämlich nach Obigem :

gefunden in 6 pC. Wasser enthaltender Säure		$C_4H_8O_3$ enthält :	
Kohlenstoff	43,25	C_4	46,15
Wasserstoff	7,97	H_8	7,70
		O_3	46,15
			100,00.

Wie schon aus dem Verfahren ihrer Darstellung hervorgeht, ist die Butylmilchsäure leicht löslich in Wasser

(sogar zerfliefslich) und wird ihrer wässerigen Lösung durch Aether entzogen. Absoluter Alkohol löst sie gleichfalls. — Bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt sich die Butylmilchsäure vollständig. Das Sublimat erstarrt krystallinisch und hält sich mit Wasser in Berührung, wenigstens längere Zeit, ungelöst, während die Butylmilchsäure selbst zerfliefslich ist. Es wäre demnach entweder als Butylmilchsäureanhydrid oder als eine dem Lactid entsprechende Verbindung von Butylmilchsäure mit ihrem Anhydrid zu betrachten. — Das Zinksalz, leicht löslich in heifsem, löst sich nur wenig in kaltem Wasser, wird selbst durch kochenden absoluten Alkohol kaum, durch Aether gar nicht aufgenommen. Seine wässerige Lösung reagirt sauer. — Es unterliegt nach diesen Eigenschaften des Zinksalzes keinem Zweifel, dafs diese Säure mit der von Wurtz durch Behandlung des Amylglycols mit Salpetersäure, wenn gleich nicht krystallisirt erhaltenen Säure identisch ist.

Nachdem diese Abhandlung zum Absenden fertig lag, kommt mir das Maiheft der Annalen zu Gesicht, in welchem E. v. Gorup-Besanez und Th. Klincksieck ihre Untersuchungen über Monobrombuttersäure veröffentlichen. Die bis jetzt gemachten Beobachtungen Beider widersprechen im Ganzen nicht meinen oben vorausgeschickten Bemerkungen über Monobrombuttersäure. Nur insofern findet eine Abweichung statt, als E. v. Gorup-Besanez und Th. Klincksieck den Zersetzungspunkt der Monobrombuttersäure unterhalb des Siedepunkts der Buttersäure setzen, während ich, wie oben angeführt, die durch einen Strom trockener Kohlensäure bei 100° von Bromwasserstoff befreite Brombuttersäure über den Siedepunkt der Buttersäure hinaus

erhitzen konnte, ohne dafs Ströme von Bromwasserstoff entwichen.

Tübingen, den 4. Mai 1861.

Ueber Bildung von Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff durch Einwirkung von Chlor auf Buttersäure; von *Demselben.*

Unter Benutzung des kräftigen Lichts der vorjährigen Junisonne wurde in Buttersäure, welche sich in einer Retorte mit aufwärts geneigtem Glase befand, trockenes Chlorgas eingeleitet. Anfangs zeigte sich auch ohne Beihülfe von Wärme durch reichliche Entwickelung von Salzsäuredämpfen eine lebhafte Einwirkung. Als sich diese später bedeutend verringert hatte und eine grüngelbe Färbung der zäher gewordenen Flüssigkeit bleibend auftrat, wurde der Bauch der Retorte in ein Becherglas mit siedendem Wasser gesenkt. Die Einwirkung verstärkte sich hierdurch und es erschien nach längerer Zeit im Retortenhalse ein Sublimat von weifsen Krystallen, während die Umsetzung des Chlors mit der stets zäher gewordenen Flüssigkeit sich abermals sehr verlangsamt hatte. Um dieselbe wieder zu beschleunigen, wurde nun mit einer Spirituslampe stärker erhitzt, doch mit der Vorsicht, dafs nie ein Sieden der Flüssigkeit eintrat. Unter anhaltend starkem Chlorstrom vermehrte sich nun das Sublimat im Retortenhalse sehr rasch; die zurückbleibende klebrige Flüssigkeit setzte beim Erkalten Krystalle ab. Das weifse krystallinische Sublimat hinterliefs bei wiederholter Sublimation stets noch einen geschwärzten Rückstand, der auf dem leicht

sublimirbaren Körper hartnäckig anhaftende Stoffe, wahrscheinlich Chlorsubstitutionsproducte der Buttersäure, schliefsen liefs. Auch deutete die Analyse dieser Sublimate auf einen noch vorhandenen, durch wiederholtes Sublimiren abnehmenden Sauerstoffgehalt hin. Es wurde nun das ursprüngliche Sublimat aus Aether mehrmals umkrystallisirt, wobei sich farblose prismatische Krystalle des rhombischen Systems mit Abstumpfung der schärferen Kanten und Zuschärfung der basischen Endflächen absetzten. Bei der Analyse lieferten dieselben folgende Resultate :

0,1895 Grm. gaben 0,6887 Grm. Chlorsilber.

0,4696 Grm. gaben 0,1745 Grm. Kohlensäure und 0,0073 Grm. Wasser.

Sie bestanden also aus Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff.

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	10,1	C_2	24	10,13
Chlor	89,9	Cl_6	213	89,87
				100,00.

Schmelz- (ungefähr 160°) und Siedepunkt (182°) sowie sonstige Eigenschaften bestätigten diefs. Die in der Retorte nebst einer zähen Flüssigkeit hinterbliebenen Krystalle erwiesen sich gleichfalls als Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff.

Ueber Bromvaleriansäure und Brombuttersäure; nach *A. Borodine* *).

Monobromvaleriansäure und Monobrombuttersäure lassen sich erhalten nach dem von Peligot **) für die Darstellung

*) Bulletin de la société chimique de Paris, séance du 23 Nov. 1860.

**) Diese Annalen XXVIII, 246. *D. R.*

der Monobrombenzoësäure angegebenen Verfahren : Einbringen eines mit Brom gefüllten offenen Glasgefäfses in eine mittelst eingeschliffenen Stöpsels verschliefsbare Flasche, welche das Silbersalz der organischen Säure, deren Bromsubstitutionsproduct dargestellt werden soll, enthält. (Alle Feuchtigkeit mufs ausgeschlossen sein; das Brom läfst sich durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure von Wasser befreien.) Die durch den Bromdampf bewirkte Umwandlung jenes Silbersalzes zu einfach-gebromter Säure und Bromsilber ist vollendet, wenn die Flasche mit röthlichen Dämpfen gefüllt erscheint. Aus der Masse wird die einfach-gebromte Säure dann mittelst Aether ausgezogen, freies Brom in dieser Lösung durch Schütteln derselben mit Quecksilber entfernt, der Aether dann verdunstet, die rückständige bromhaltige Säure mit etwas kaltem Wasser gewaschen, in wässerigem kohlensaurem Natron gelöst und aus dieser Lösung wieder mittelst Salzsäure abgeschieden (die hierbei zuerst und zuletzt sich abscheidenden Portionen enthalten die Verunreinigungen und sind zu beseitigen), dann mit Wasser gewaschen und mittelst geschmolzenen Chlorcalciums getrocknet.

Die *Monobromvaleriansäure* ist eine farblose schwere ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem stechendem Geruch, in Wasser nur wenig löslich. Sie zersetzt sich bei der Destillation unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Hinterlassung von Kohle; die übergehende Flüssigkeit enthält viel Valeriansäure und wie es scheint auch etwas Valeral. Die Monobromvaleriansäure ist eine stärkere Säure als die Valeriansäure. Ihre Salze mit Kali, Natron, Kalk und Baryt sind leichtlöslich, unkrystallisirbar, wenig beständig; bei dem Abdampfen ihrer Lösungen tritt Zersetzung ein unter Bildung von Brommetall, valeriansaurem Salz und vermuthlich auch dem Salz einer der Glycolsäure homologen Säure. Das Silbersalz ist ein weifser, sich rasch verändernder Niederschlag.

Die *Monobrombuttersäure* ist der Monobromvaleriansäure sehr ähnlich, gleichfalls ein farbloses schweres, bei der Destillation sich zersetzendes Oel.

Wenn man Bromdampf auf essigsaures Silber einwirken läfst, so erhält man keine Monobromessigsäure, sondern neben Bromsilber entsteht ein aus Kohlensäure und einem riechenden bromhaltigen Gas bestehendes Gasgemische, vielleicht gemäfs der Gleichung :

$$C_2H_3AgO_2 + 2\,Br = BrAg + CO_2 + CH_3Br.$$

Technische Bestimmung von Kali neben Natron in neutralen und alkalischen Verbindungen;

von Dr. *Mohr.*

Diese Methode gründet sich auf die Ausscheidung des Kali's als Weinstein und Messen desselben durch alkalische Flüssigkeiten, die ganze Sorge geht also auf die richtige und vollständige Ausscheidung des Weinsteins hin.

Ist das Kali gröfstentheils als kohlensaures vorhanden, so ist das Verfahren folgendes : die gewogene Probe wird in Lösung gebracht und aus einem tarirten Glase mit gepulverter Weinsteinsäure gesättigt, wobei man Lackmus zu Hülfe nimmt. Nun wägt man noch einmal eben so viel Weinsteinsäure ab, als man schon verbraucht hat und setzt sie der Probe zu. Sie enthält jetzt aufser den Neutralsalzen doppelt-weinsteinsaures Kali und Natron. Diese Flüssigkeit dampft man zur Trockne ab, läfst die Schale erkalten und löst die Salzmasse in kalt gesättigter Weinsteinlösung auf, welche durch Schütteln, Absetzen und Stehen über Wein-

stein bei gewöhnlicher Temperatur bereitet wird. In der Weinsteinlösung sind alle Salze, nur nicht Weinstein, löslich und es werden defshalb auf einem Filtrum, das mit einer Glasscheibe bedeckt bleibt, alle Salze aufser Weinstein weggewaschen.

Wenn das Kali in neutralen Salzen enthalten ist, so kann man die Weinsteinsäure nicht anwenden, da sie Mineralsäuren in Freiheit setzt, welche lösend auf den Weinstein wirken. Es mufs alsdann Sorge getragen werden, dafs die Mineralsäuren gebunden bleiben.

Alle neutralen Kalisalze setzen sich mit doppelt-weinsteinsaurem Natron in Weinstein und ein lösliches Natronsalz um. Ist eine genügende Menge des doppelt-weinsteinsauren Natrons vorhanden, so ist alles Kali in Weinstein verwandelt, allein ein Theil ist noch in Lösung geblieben. Man dampft die ganze Masse zur Trockne ein, läfst erkalten, weicht in gesättigter Weinsteinlösung auf und wascht damit auf einem Filtrum aus. Man mufs sich nun die Gewifsheit verschaffen, dafs man erstlich alles Kali gefällt habe, und zweitens, dafs man alles doppelt-weinsteinsaure Natron entfernt habe. Diefs findet man durch eine einfache Probe. Wenn die erste ablaufende Flüssigkeit saurer ist als die reine Weinsteinlösung, so ist noch doppelt-weinsteinsaures Natron vorhanden und folglich alles Kali gefällt. Zunächst prüft man die frische Weinsteinlösung, indem man 10 CC. herausnimmt und unter Zusatz von Lackmus mit Tropfen Normalnatron blau macht. Es gehören je nach der Temperatur 5 bis 7 Tropfen dazu. Die gefundene Zahl gilt dann für heute. Da das doppelt-weinsaure Natron in der Weinsteinlösung auflöslich ist, so wird die abgelaufene Flüssigkeit stärker sauer; und wenn sie sich als solche zeigt, auf 10 CC. etwa 25 bis 30 Tropfen Normalnatron verlangt, so ist der Versuch in Ordnung. Man wascht nun mit Weinsteinlösung

aus, bis die Zahl der Tropfen herunterkommt auf die der reinen Weinsteinlösung, worauf sie nun nothwendig stehen bleiben mufs, da die Lösung selbst lange auf Weinstein gestanden hat. Sobald die Tageszahl von 5 bis 7 Tropfen erreicht ist, mufs auch das doppelt-weinsteinsaure Natron ausgewaschen sein und man bestimmt den Weinstein in bekannter Weise mit Normalnatron. 1 CC. ist = $^1/_{1000}$ Atom Kali oder eines Kalisalzes.

1 Grm. Chlorkalium in dieser Art als Weinstein gefällt, erforderte 13,4 CC. Normalnatron. Da das Atomgewicht des Chlorkaliums 74,57 ist, so betragen die 13,4 CC. Natron 13,4 × 0,07457 = 0,999238 Grm. Chlorkalium, statt 1 Grm., oder auf Kali berechnet 13,4 × 0,04711 = 0,6312 Grm. Kali; berechnet 0,632 Grm.

2 Grm. Chlorkalium eben so behandelt erforderten 26,8 CC. Normalnatron, oder

1,9985 Grm. Chlorkalium, genommen 2 Grm.

1,2625 Grm. Kali, genommen 1,264 Grm. Kali.

Um den Fehler zu schätzen, den man durch das benetzte Filtrum macht, wurde ein solches von 115^{mm} Durchmesser mit Weinsteinlösung gefällt und ablaufen gelassen. Der erste Tropfen Normalnatron machte die Flüssigkeit blau, was auch schon daraus einleuchtet, dafs ein solches Filtrum nicht $^{10}/_{6}$ oder 1,6 CC. Flüssigkeit aufnehmen kann.

1 Grm. schwefelsaures Kali in gleicher Weise behandelt erforderte 11,6 CC. Normalnatron, entsprechend 1,01 Grm. schwefelsaures Kali statt 1 Grm.

In gleicher Art kann man auch das Kali durch Chlorplatin fällen, zur Trockne eindampfen und mit einer gesättigten Lösung von Chlorplatinkalium auswaschen. Man hat dabei den Vortheil, nicht nur Chlorkalium, sondern auch schwefelsaures Kali in dieser Art bestimmen zu können.

Die Chlorplatinkaliumlösung löst alle Salze aufser ihr eigenes auf und läfst es unvermindert auf dem Filtrum.

Auch kann man eine grofse Anzahl nicht ganz unlöslicher Salze, wie schwefelsauren Strontian, kohlensauren Baryt, schwefelsaures Blei und ähnliche vollständig ausscheiden, wenn man sie mit kalt gesättigten Lösungen des eignen Salzes auswascht.

Beiträge zur Kenntnifs der Harnsäuregruppe;

von *Adolf Baeyer.*

Im Anschlufs an die Notiz über das Hydantoïn (diese Annalen CXVII, 178) theile ich noch Folgendes über die Harnsäuregruppe mit :

1) *Zersetzung der Alloxansäure in der Wärme.* — Schlieper hatte beobachtet, dafs Alloxansäure sich bei 100° unter Kohlensäureentwickelung zersetzt und zur Entstehung mehrerer neuen Substanzen Veranlassung giebt. Er untersuchte das Difluan und die Leucotursäure; von einem dritten Körper konnte er aus Mangel an Material nur eine Analyse machen. Das Zerfallen der Alloxansäure kann man sich nun folgendermafsen denken :

$$\underbrace{N_2C_4O_5H_4}_{\text{Alloxansäure}} = CO_2 + \underbrace{N_2C_3O_3H_2}_{\text{Parabansäure.}} + H_2$$

Hiernach müfste man also Reductionsproducte der Parabansäure erhalten, und in der That hat Limpricht gezeigt, dafs die Leucotursäure ein Alloxantin der Parabansäure, also das erste Reductionsproduct ist. Das Difluan von Schlieper

ist eine zerfliefsliche Masse, welche die Eigenschaften der Allantursäure besitzt und wahrscheinlich zum grofsen Theil daraus besteht. Die Allantursäure hat die Zusammensetzung der Dialursäure der Parabangruppe. Der dritte Körper endlich ist nach der Analyse und den Eigenschaften, die Schlieper angiebt, nichts anderes als Hydantoïn. Die Entstehung dieser Substanzen würde dann so vor sich gehen :

$$4\,N_2C_3O_3H_2+4\,H_2=\begin{cases}2\,N_2C_3O_3H_2+\ H_2=N_4C_6O_6H_6 & \text{Leucotursäure}\\ +\,N_2C_3O_3H_2+\ H_2=N_2C_3O_3H_4 & \text{Allantursäure}\\ +\,N_2C_3O_3H_2+2\,H_2=N_2C_3O_2H_4+H_2O & \text{Hydantoïn.}\end{cases}$$

Erhitzt man nun die Alloxansäure mit einer reducirenden Substanz, der Jodwasserstoffsäure, so erhält man hauptsächlich das reducirteste Glied dieser Reihe, das Hydantoïn, wenig Allantursäure und keine Leucotursäure :

$$\underset{\text{Alloxansäure}}{N_2C_4O_5H_4}\ +\ 2\,HJ\ =\ CO_2\ +\ \underset{\text{Hydantoïn.}}{N_2C_3O_2H_4}\ +\ H_2O\ +\ J_2$$

Diefs ist zugleich die beste Methode zur Darstellung des Hydantoïns.

2) *Allitursäure.* — Die Allitursäure Schlieper's ist eine Substanz, die mit der Leucotursäure viel Aehnlichkeit hat, und in der That kann man sie ihrer Formel nach ebenfalls als ein Alloxantin betrachten, nämlich als das des Hydantoïns :

$$\underset{\text{Allitursäure}}{N_4C_6O_4H_6}\ =\ \underset{\text{Hydantoïn.}}{N_2C_3O_2H_4}\ +\ N_2C_3O_2H_2$$

Es scheint demnach, als ob das Hydantoïn und die Allitursäure eine neue, der Alloxanreihe parallele Gruppe begründeten, die durch den Austritt von Kohlensäure aus der Alloxanreihe entsteht, gerade wie die Parabanreihe durch Austritt von Kohlenoxyd. Im Folgenden sind diese Beziehungen zusammengestellt :

I.		II.	
Alloxan	$N_2C_4O_4H_2$	Parabans.	$N_2C_3O_3H_2$
Alloxantin	$N_2C_4O_4H_2+N_2C_4O_4H_4$	Leucoturs.	$N_2C_3O_3H_2+N_2C_3O_3H_4$
Dialursäure	$N_2C_4O_4H_4$.	Allanturs.	$N_2C_3O_3H_4$.

	III.
Fehlt	$(N_2C_3O_2H_2)$?
Allitursäure	$N_2C_3O_2H_2 + N_2C_3O_2H_4$
Hydantoïn	$N_2C_3O_2H_4$.

Das Alloxan der Hydantoïnreihe ist noch nicht dargestellt, aber vielleicht bietet die Allitursäure ein Mittel, es zu erhalten.

3) *Hydurilsäure.* — Schlieper hatte bekanntlich durch Behandeln von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure und Abdampfen eine neue Säure gefunden, die er Hydurilsäure nannte.

Dieselbe Substanz erhält man durch Erhitzen der Dialursäure in Glycerin auf 150°. Es entweicht Kohlensäure, aber kein Ammoniak, und es bildet sich ein krystallinisches Pulver, welches aus hydurilsaurem Ammoniak besteht. Die hieraus abgeschiedene Säure hat die Zusammensetzung : $N_3C_6O_6H_5$ und zeigt ganz die von Schlieper angegebenen Eigenschaften. Eine aufserordentlich characteristische Eigenschaft dieser Substanz ist die intensiv dunkelgrüne Färbung, welche sie mit Eisenchlorid hervorbringt, und es war hierdurch leicht möglich, die Identität der Schlieper'schen Säure mit dem Zersetzungsproduct der Dialursäure nachzuweisen.

Ich bin mit der weiteren Verfolgung und Untersuchung dieser Substanzen beschäftigt.

Ausgegeben den 20. Juli 1861.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXIX. Bandes zweites Heft.

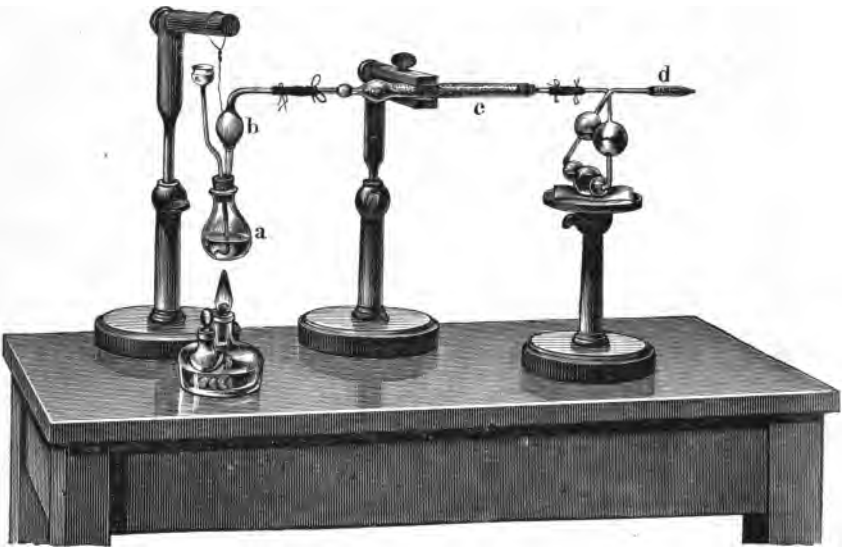
Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg.

XV. Directe quantitative Bestimmung der Kohlensäure kohlensaurer Salze, und Braunsteinanalyse;

von *Hermann Kolbe.*

Seit längerer Zeit bediene ich mich zur Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen wie auch zur Braunsteinanalyse und zu ähnlichen Zwecken eines Verfahrens, welches die Kohlensäure direct durch Wägung giebt, und dabei eben so leicht und rasch auszuführen ist, wie es genaue Resultate liefert. Dieses Verfahren ist sehr ähnlich dem, welches wir bei der Elementaranalyse organischer Verbindungen anwenden; und unterscheidet sich von diesem hauptsächlich dadurch, dafs das Verbrennungsrohr durch ein gewöhnliches Gasentwickelungsgefäfs substituirt ist. Die Einrichtung des Apparats ist aus der auf folgender Seite beigefügten Figur ersichtlich.

Das weithalsige Fläschchen a von etwa 100 Cubikcentimeter Inhalt, ist durch einen massiven, doppelt durchbohrten Gummistopfen leicht verschliefsbar. Durch diesen Stopfen



geht die unterhalb desselben etwas verengte Trichterröhre, deren unteres, dünn ausgezogenes Ende je nach Umständen entweder vertical hinabgeht und nahe über dem Boden mündet, oder, wie obige Figur zeigt, ein wenig aufwärts gebogen ist. In die zweite gröfsere Oeffnung des Stopfens pafst das ziemlich weite Ende eines kniefömig gebogenen Gasleitungsrohrs mit angeblasener Kugel b, welche mit Baumwolle gefüllt ist, oder auch ganz leer bleibt. Das Ganze ist an einem Platindraht frei schwebend aufgehängt. — Jene Kugel dient dazu, das beim Erhitzen der Flüssigkeit im Gefäfse a verdampfende Wasser zum gröfsten Theile zu condensiren und wieder zurückfliefsen zu lassen. Die hier nicht condensirte Feuchtigkeit wird in dem Chlorcalciumrohr gebunden. Der mit diesem weiter communicirende Kaliapparat ist am äufsersten Ende mit einem, Stückchen von geschmolzenem Kalihydrat enthaltenden Röhrchen verbunden, welches, mittelst eines übersiegelten Körkchens aufgesetzt, einen inte-

grirenden Bestandtheil desselben bildet. Es hat den Zweck, das aus der Kaliflüssigkeit beim Hindurchstreichen der Luft verdunstende Wasser zurückzuhalten.

Es genügt nicht, die zu untersuchende Substanz in dem Kölbchen a mit Wasser zu übergiefsen und dann durch das Trichterrohr die Säure einzubringen. Denn auch wenn letzteres unten etwas aufwärts gebogen ist, steigen Kohlensäurebläschen darin ununterbrochen auf. Diese Fehlerquelle läfst sich aber leicht dadurch vermeiden, dafs man die Oeffnung mit Quecksilber absperrt.

Bei den in Wasser löslichen Verbindungen, oder den in Wasser unlöslichen aber durch Säure leicht zersetzbaren Carbonaten, welche man in ganzen Stücken anwenden kann, genügt es, das Trichterrohr unten entweder so gebogen, wie die Figur zeigt, oder blofs in eine verticale Spitze ausgehend, in eine auf dem Boden befindliche Quecksilberschicht eintauchen zu lassen.

Nachdem der Kaliapparat gewogen und mit dem Chlorcalciumrohr verbunden ist, bringt man die gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz ins Zersetzungsgefäfs, fügt sodann den Kork luftdicht und so tief ein, dafs die Spitze der Trichterröhre unter dem Quecksilber mündet, und zieht durch letzteres Wasser in hinreichender Menge ein, am Besten durch Saugen an einem über das Röhrchen d geschobenen Gummischlauch. Auf gleiche Weise saugt man nachher auch die Säure in kleinen Portionen ein.

Die Kohlensäureentwickelung geht, bei Anwendung von nicht zu viel Säure auf einmal, ruhig von Statten; sie wird gegen Ende der Zersetzung durch Erwärmen mittelst einer kleinen Spiritusflamme unterstützt. Die Absorption in dem Kaliapparat verläuft ganz so, wie bei der organischen Elementaranalyse; der Gasstrom kann jedoch, sobald alle im Apparat befindliche Luft durch die Kohlensäure verdrängt ist,

viel rascher gehen, als bei der Elementaranalyse. Um zuletzt alle in der sauren Zersetzungsflüssigkeit noch aufgelöste Kohlensäure zu entfernen und ebenfalls dem Kaliapparat zuzuführen, genügt es nicht, durch Saugen bei d Luft durch das Trichterrohr hindurch zu ziehen, sondern die Flüssigkeit mufs während dem bis zum Aufkochen erhitzt werden.

Die Gewichtszunahme, welche nach beendetem Versuch der Kaliapparat erfahren hat, entspricht bei gut geleiteter Operation sehr genau der Menge der ausgetriebenen Kohlensäure. Auch wenn man, wie es bei der Analyse von kohlensaurem Kalk, Baryt u. s. w. nöthig ist, verdünnte Salzsäure zur Zersetzung anwendet, darf man nach beendeter Zersetzung die salzsaure Flüssigkeit aufkochen. Keine Spur Salzsäure gelangt dabei in den Kaliapparat.

Hat man fein gepulverte, in Wasser unlösliche Körper zu analysiren, so ist der Verschlufs des Trichterrohrs durch eine den Boden des Gefäfses bedeckende gröfsere Quecksilberschicht unthunlich, weil das Quecksilber immer einen Theil des feinen Pulvers mechanisch einhüllt und vor dem Zutritt der Säure schützt. In diesem Falle bewirkt man den Verschlufs sehr zweckmäfsig durch einen kleinen Quecksilbertropfen, den man in den Trichter eingiefst, nachdem man durch denselben die Säure in das Zersetzungsgefäfs hat einfliefsen lassen. Dieser Quecksilbertropfen bleibt immer in der engen aufwärts gebogenen Spitze des Trichterrohrs hängen und hindert vollständig die Communication nach aufsen. Will man hernach aufs Neue Säure in das Zersetzungsgefäfs einbringen, so giefst man davon nach Bedarf in den Trichter und saugt gelinde bei d; der Quecksilberpfropf fliefst dann aus, die darüberstehende Flüssigkeit folgt nach und der Verschlufs wird sofort leicht durch ein neues Quecksilbertröpfchen hergestellt.

Ich theile nachstehend einige Kohlensäurebestimmungen von Kalkspath und kohlensaurem Natron mit, welche die Genauigkeit des Verfahrens beurtheilen lassen. Dazu bemerke ich, dafs keine dieser Analysen mit Einschlufs der Wägungen länger als eine halbe Stunde Zeit in Anspruch genommen hat.

I. Die aus 0,442 Grm. eines in Stücken angewandten reinen durchsichtigen Kalkspaths durch verdünnte Salzsäure ausgetriebene Kohlensäure bewirkte eine Gewichtszunahme des Kaliapparates um 0,195 Grm.

II. 0,609 Grm. desselben Kalkspaths gaben bei gleicher Behandlung 0,268 Grm. Kohlensäure.

Aus diesen Zahlen berechnet sich der Kohlensäuregehalt zu 44,1 und 44,0 pC. Der reine Kalkspath enthält 44,0 pC. Kohlensäure.

I. 0,969 Grm. chemisch reines entwässertes kohlensaures Natron, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,401 Grm. Kohlensäure.

II. 1,112 Grm., mit verdünnter Salzsäure zerlegt, gaben 0,461 Grm. Kohlensäure.

Die gefundene Kohlensäuremenge beträgt demnach 41,4 resp. 41,45 pC., welche Zahlen mit dem berechneten Kohlensäuregehalt 41,5 des kohlensauren Natrons fast genau übereinstimmen.

Nicht minder gut unter sich übereinstimmende Zahlen habe ich bei den folgenden Braunsteinanalysen erhalten. Der untersuchte Braunstein enthielt noch kohlensauren Kalk, dessen Menge jedesmal neben dem Sauerstoffgehalt bestimmt wurde. Eine gröfsere Menge desselben, aufs Feinste gepulvert und bei 120° C. getrocknet, wurde noch heifs in ein mehrere Gramme davon fassendes Füllrohr gebracht, und diese Menge zu den verschiedenen Analysen benutzt. — Man verfährt am Besten auf folgende Weise.

Das mit einem Körkchen gut verschlossene gefüllte Röhrchen wird gewogen, dann nach Gutdünken eine passende Menge des Inhalts in das Zersetzungsgefäfs gegossen, darauf

rasch verkorkt und wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz entspricht der Menge der angewandten Substanz.

Nachdem der das unten aufwärts gebogene Trichterrohr enthaltende Gummipfropf fest aufgesetzt ist, wird verdünnte Schwefelsäure in hinreichender Menge eingesogen, das Trichterrohr alsdann durch einen Quecksilbertropfen unten verschlossen, und nun das Zersetzungsgefäfs mittelst einer kleinen Spirituslampe allmälig stärker, zuletzt unter anhaltendem Durchsaugen von Luft bis zum Aufkochen erhitzt.

Die Gewichtszunahme des Kaliapparats entspricht der Menge der aus dem kohlensauren Kalk entbundenen Kohlensäure. Der Kaliapparat wird nach der Wägung sofort wieder mit dem Chlorcalciumrohr verbunden. Wenn das Zersetzungsgefäfs durch Eintauchen in kaltes Wasser möglichst gut abgekühlt ist, bringt man die Oxalsäure ein, und zwar saugt man gleich die ganze erforderliche Menge dieser Säure in warmer, ziemlich concentrirter Lösung auf einmal durch das Trichterrohr ein, welches dann sofort durch einen Quecksilbertropfen abgesperrt wird. Noch einfacher ist es, nach Abnahme des Stopfens, eine angemessene Menge krystallisirter Oxalsäure einzutragen und rasch wieder zu verschliefsen, was sich ohne den geringsten Verlust leicht ausführen läfst.

Erst bei gelindem Erwärmen durch eine untergesetzte Spirituslampe beginnt Kohlensäure in erheblicher Menge frei zu werden und in continuirlichem Strome sich zu entwickeln, dessen Stärke mit der Flamme leicht regulirt werden kann. Nachdem durch die Kohlensäure alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, kann man die Gasentwickelung bedeutend beschleunigen, ohne befürchten zu müssen, dafs Kohlensäure unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurchgeht. Sollte einmal der Gasstrom zu rasch gehen, so kann man ihn sofort und sicher durch Eintauchen des Zersetzungsgefäfses in kaltes Wasser mäfsigen. — Zur vollständigen Zersetzung des Braun-

steins ist es nöthig, die Flüssigkeit zuletzt stärker zu erhitzen. Erst wenn schwarze Partikelchen darin nicht mehr sichtbar sind, wird auf die angegebene Weise Luft durch die zum Sieden gebrachte Flüssigkeit hindurchgesogen.

Nach diesem Verfahren habe ich folgende Resultate gewonnen :

I. Das Gewicht der angewandten Substanz betrug 1,091 Grm., die Gewichtszunahme des Kaliapparats nach Zersetzung des kohlensauren Kalks 0,030 Grm., die weitere Gewichtszunahme desselben nach Zerlegung des Braunsteins 0,789 Grm.

II. Gewicht des aus demselben Füllrohr genommenen Braunsteins = 1,198 Grm. Gewichtszunahme des Kaliapparats nach Zersetzung des kohlensauren Kalks = 0,032 Grm. Gewichtszunahme des Kaliapparats nach Zersetzung des Braunsteins = 0,866 Grm.

III. Gewicht des aus demselben Füllrohr genommenen Braunsteins = 0,605 Grm. Gewichtszunahme des Kaliapparats nach Zersetzung des kohlensauren Kalks = 0,016 Grm. Gewichtszunahme des Kaliapparats nach Zersetzung des Braunsteins = 0,439 Grm.

Hieraus berechnet sich der Procentgehalt des analysirten Braunsteins an kohlensaurem Kalk und Mangansuperoxyd wie folgt :

	I.	II.	III.
Kohlensaurer Kalk	6,25	6,0	6,0
Mangansuperoxyd	71,60	71,6	71,8.

Wie man sieht, läfst die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen Nichts zu wünschen übrig. Bei der Ausführung jener Analysen sind, ähnlich wie bei der Elementaranalyse, noch manche kleine Nebenumstände zu beachten, deren specielle Erwähnung überflüssig erscheint. Jeder, welcher eine Elementaranalyse zu machen versteht, wird sie zu berücksichtigen wissen.

XVI. Ueber die Säuren des Benzoëharzes;

von *H. Kolbe* und *E. Lautemann.*

Im Juliheft des letzten Jahrgangs der Annalen (Bd. CXV, S. 113) veröffentlichten wir eine kurze Notiz über die Säuren des Benzoëharzes, worin wir mittheilten, dafs verschiedene Sorten Benzoë, und besonders die sehr schöne Mandelbenzoë von Sumatra, eine Säure enthalten, welche sich in der Zusammensetzung und den Eigenschaften von der Benzoësäure wesentlich unterscheide. Wir vermutheten damals, diese Säure möchte mit der von Möller und Strecker aus der Vulpinsäure dargestellten Toluylsäure *) identisch sein, wofür besonders ihre leichte Schmelzbarkeit und annähernd auch die procentische Zusammensetzung spricht. Die Uebereinstimmung ihrer Zusammensetzungen ist indessen nicht so grofs, als es nach einer ersten Analyse schien; denn wenn auch der Kohlenstoffgehalt der analysirten Säure dem der Toluylsäure sehr nahe kommt, so ergaben zahlreiche Analysen den Wasserstoffgehalt doch immer constant um 0,6 bis 0,5 pC. zu gering, eine Differenz, welche viel zu beträchtlich ist, um sie auf Rechnung eines Beobachtungsfehlers zu schreiben, zumal bekanntlich die Verbrennungen in der Regel einen kleinen Ueberschufs an Wasserstoff finden lassen. — Diefs veranlafste uns zunächst, unseren Versuchen eine andere Richtung zu geben, und wir überzeugten uns bald, dafs die fragliche Verbindung nicht Toluylsäure, noch überhaupt eine einfache Säure, sondern ein Säuregemisch ist.

Ihre Darstellung aus dem Benzoëharz geschah nach der schon von Scheele angegebenen Methode. Vier Theile fein gepulvertes Harz wurden mit 1 Theil gelöschtem Kalk und

*) Diese Annalen CXIII, 64.

30 Theilen Wasser eine Viertelstunde gekocht und filtrirt. In dem durch Eindampfen eingeengten Filtrat bewirkte überschüssige Salzsäure zuerst jedesmal eine milchige Trübung. Erst nach längerem Stehen erfüllte sich die Flüssigkeit mit kleinen Krystallen, die sich von der Krystallisation der Benzoësäure schon im Ansehen sehr unterschieden. Aus der siedend heifsend concentrirten Lösung des Kalksalzes setzte sich die Verbindung nach dem Vermischen mit Salzsäure stets als schweres Oel ab. Nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser war sie meist rein und vollkommen weifs. Auch bei recht langsamer Krystallisation erhält man immer nur unregelmäfsige und undeutliche Blättchen.

Sie schmilzt bei 94° C., unter Wasser sogar noch leichter. Ihre Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether ist nach oberflächlicher Schätzung ungefähr dieselbe, wie bei der Benzoësäure. Sie läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen leicht und unverändert sublimiren; ihre Dämpfe reizen stark zum Husten. — Uebermangansaures Kali erzeugt in der sauren wässerigen Lösung sofort Bittermandelöl. — Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2218 Grm. lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrome 0,5725 Grm. Kohlensäure und 0,1555 Grm. Wasser, entsprechend 70,4 pC. Kohlenstoff und 5,3 pC. Wasserstoff.

0,270 Grm. gaben 0,695 Grm. Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser, entsprechend 70,3 pC. Kohlenstoff und 5,4 pC. Wasserstoff.

Die Toluylsäure enthält 70,6 pC. Kohlenstoff und 5,9 pC. Wasserstoff.

Auch die Zusammensetzung des in undeutlichen Krystallen sich absetzenden Kalksalzes weicht von der des toluylsauren Kalks zu beträchtlich ab, um für letzteren gelten zu können.

0,2011 Grm. desselben gaben 0,639 Grm. Kohlensäure und 0,1036 Grm. Wasser, entsprechend 61,3 pC. Kohlenstoff und 4,1 pC. Wasserstoff.

0,2599 Grm. gaben 0,5815 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser, entsprechend 61,0 pC. Kohlenstoff und 4,2 pC. Wasserstoff.

Der toluylsaure Kalk enthält 61,9 pC. Kohlenstoff und 4,5 pC. Wasserstoff.

Bei unseren Versuchen, aus obigen Zahlen für die in Rede stehende Substanz eine Formel zu construiren, ergab sich, dafs die gefundene Zusammensetzung am Besten und sehr gut auf die einer dreibasischen Säure von der Formel: $3\,HO\,.\,C_{46}H_{17}O_9$ pafst, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

	berechnet		gefunden	
C_{46}	276	70,4	70,4	70,3
H_{20}	20	5,1	5,3	5,4
O_{12}	96	24,5	—	—
	392	100,0		

ferner:

	berechnet		gefunden	
C_{46}	276	61,5	61,3	61,0
H_{17}	17	3,9	4,1	4,2
Ca_3	60	13,3	—	—
O_{12}	96	21,3	—	—
	449	100,0.		

Ungeachtet dieser Uebereinstimmung hatte die Existenz einer solchen dreibasischen Säure für uns zu geringe Wahrscheinlichkeit, um uns mit diesem Resultat zu begnügen. Schon die Flüchtigkeit derselben deutet auf einfachere Verhältnisse hin. Die Wahrnehmung, dafs die Säure mit übermangansaurem Kali so leicht Bittermandelöl erzeugt, erinnerte uns an das gleiche Verhalten der Zimmtsäure und führte uns weiter auf die Idee, dafs die fragliche Säure Zimmtsäure enthalten möchte.

Zieht man die Formel der letzteren von der obigen Formel ab, so restirt ein Körper von der Zusammensetzung: $C_{28}H_{12}O_8$.

$$C_{46}H_{20}O_{12} - C_{18}H_8O_4 = C_{28}H_{12}O_8.$$

Es fällt sofort in die Augen, dafs dieser Rest die Elemente von 2 Atomen Benzoësäure enthält, und es schien uns fortan kaum mehr zweifelhaft, dafs wir eine aus 2 Atomen Benzoësäure und 1 Atom Zimmtsäure bestehende Säure, entweder eine Tripelsäure, oder ein blofses Gemenge derselben in jenem Mischungsverhältnisse in Händen hatten. Um hierüber Gewifsheit zu erhalten, suchten wir durch fractionirte Fällungen Salze von verschiedener Zusammensetzung zu gewinnen. Gleich der erste Versuch hat unsere Erwartungen in so weit noch übertreffen, als es uns gelang, durch solche fractionirte Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd fast ganz reines zimmtsaures und benzoësaures Silberoxyd zu erhalten.

Wir theilten die zur vollständigen Fällung der bekannten Menge des angewandten Ammoniaksalzes nöthige Lösung des salpetersauren Silberoxyds in nahezu drei gleiche Theile, und fällten zunächst etwa mit der Hälfte des ersten Drittels. Zu der von diesem ersten Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fügten wir dann anderthalb weitere Drittel der Silberlösung und endlich zu der von diesem zweiten Niederschlage getrennten Lösung das letzte Drittel hinzu. Diese drei Niederschläge wurden jeder für sich nach gehörigem Auswaschen bei 100° C. getrocknet und analysirt.

Erste Fällung: 0,378 Grm. gaben 0,579 CO_2 und 0,097 HO.
Hieraus berechnen sich 41,8 pC. C und 2,8 pC. H.
Das zimmts. Silberoxyd enthält 42,3 pC. C und 2,7 pC. H.

Zweite Fällung: 0,400 Grm. gaben 0,583 CO_2 und 0,091 HO.
Hieraus berechnen sich 39,7 pC. C und 2,5 pC. H.

Dritte Fällung : 0,338 Grm. gaben 0,455 CO_2 und 0,067 HO.
Hieraus berechnen sich 36,6 pC. C und 2,2 pC. H.
Das benzoës. Silberoxyd enthält 36,6 pC. C und 2,1 pC. H.

Die aus letzterem Salz wieder abgeschiedene Säure besafs alle Eigenschaften der Benzoësäure und gab mit übermangansaurem Kali kein Bittermandelöl mehr.

Um volle Gewifsheit darüber zu haben, dafs die aus dem Benzoëharz ausgezogene Säure wirklich aus Benzoësäure und Zimmtsäure bestehe, mischten wir reine Harnbenzoësäure und aus dem flüssigen Storax gewonnene farblose Zimmtsäure in dem Verhältnifs von zwei Aequivalent der ersteren auf ein Aequivalent der letzteren, und lösten das Gemisch in siedendem Wasser. Die nach dem Erkalten auskrystallisirte Substanz gleicht weder der Benzoësäure, noch der Zimmtsäure, aber jener aus dem Benzoëharz gewonnenen Säure ganz und gar, auch schmilzt sie wie diese unter Wasser, ehe dasselbe seine Siedetemperatur erreicht hat, und, im trockenen Zustande erhitzt, bei ungefähr 94° C.

Durch diesen Gegenversuch wird zugleich ein Bedenken beseitigt, welches wir anfänglich selbst dagegen hegten, dafs ein Gemenge des bei 121° C. schmelzenden Benzoësäure und der erst bei 129° C. schmelzenden Zimmtsäure einen so auffallend niedrigen Schmelzpunkt von 94° C. haben solle. Während bei den Mischungen zweier fetten Säuren der Schmelzpunkt niemals 10° C. tiefer ist, als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden Bestandtheils, sehen wir hier bei der Mischung zweier aromatischer Säuren den Schmelzpunkt um 26° C. unter den der am Leichtesten von beiden schmelzenden Benzoësäure herabgehen.

Es blieb noch die Frage zu entscheiden, ob die in Rede stehende Substanz ihre beiden Bestandtheile in wenn auch nur loser chemischer Verbindung enthält, oder nur ein blofses

Gemenge derselben ist. Für die erstere Annahme spricht besonders der Umstand, dafs die Producte von verschiedenen Darstellungen, ja auch aus verschiedenem Harz, immer dieselbe Zusammensetzung zeigten. Darf hier wirklich von einer chemischen Verbindung die Rede sein, so ist sie jedenfalls eine aufserordentlich lockere; denn nicht blofs durch fractionirte Fällung, sondern auch durch blofse Krystallisation unter besonders günstigen Verhältnissen gelingt es, die Bestandtheile zu trennen.

Wir haben nämlich nachträglich gefunden, dafs wenn man die Verbindung in einer grofsen Menge heifsen Wassers löst, und das, was sich beim Erkalten zuerst ausscheidet, rasch abfiltrirt, diese Krystallisation aus Zimmtsäure besteht.

0,337 Grm. derselben, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,902 Grm. Kohlensäure und 0,168 Grm. Wasser, entsprechend 72,7 pC. Kohlenstoff und 5,6 pC. Wasserstoff. Die Zimmtsäure enthält 72,9 pC. Kohlenstoff und 5,4 pC. Wasserstoff.

Obige Beobachtungen dürften auch in pharmacologischer Hinsicht von einigem Interesse sein, da eine Zimmtsäure enthaltende Benzoësäure, sei sie auf nassem Wege oder durch Sublimation aus dem Harz gewonnen, voraussichtlich andere Wirkungen hat, als die reine Benzoësäure. — Will man sich rasch vergewissern, ob ein Benzoëharz Zimmtsäure enthält oder nicht, so braucht man eine Probe davon blofs mit Kalkmilch zu kochen, die filtrirte Lösung mit Salzsäure zu fällen und mit übermangansaurem Kali zu versetzen. Ist dann kein Bittermandelölgeruch wahrzunehmen, so enthält das Harz keine Zimmtsäure, und umgekehrt.

XVII. Ueber Benzylmercaptan und Zweifach-Schwefelbenzyl;

von Dr. *Carl Vogt.*

Die unverkennbare Analogie, welche die organischen Schwefelsäuren mit den organischen Kohlensäuren, z. B. die Methylschwefelsäure mit der Essigsäure und die Benzylschwefelsäure mit der Benzoësäure darbieten, läfst vermuthen, dafs auch die anderen Derivate der Kohlensäure, die Aldehyde, Acetone und Alkohole, unter den organischen Abkömmlingen der Schwefelsäure ihre Analoga haben, wie bereits Kolbe in diesen Annalen Bd. CXIII, 317 und 318 dargelegt hat. In der Hoffnung, einen der Benzylschwefelsäure zugehörigen aldehydartigen Körper von der Zusammensetzung : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ zu erhalten, welcher zu jener Säure in dem nämlichen Zusammensetzungsverhältnifs stehen würde, wie das Benzoëaldehyd zur Benzoësäure, unterwarf ich auf Veranlassung von Prof. Kolbe das Benzylsulfonchlorid : $(C_{12}H_5)[S_2O_4]Cl$ demselben Zersetzungsprocefs, wodurch es diesem früher gelungen war, das Cyanbenzoyl in Benzoëaldehyd zu verwandeln.

Als ich Benzylsulfonchlorid, welches von Wasser aufserordentlich langsam verändert wird, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammenbrachte, erlitt jenes alsbald eine durch den intensiven Geruch des flüchtigen Productes sich zu erkennen gebende Veränderung. Aber wie die Zusammensetzung dieses Products ausweist, verläuft der Procefs in einem anderen Sinne. Die reducirende Wirkung des Wasserstoffs geht weit über die vermuthete Grenzlinie hinaus; statt blofs das Chloratom zu substituiren, entzieht der Wasserstoff dem Benzylsulfonchlorid zugleich auch alle vier Sauerstoff-

atome und verwandelt es ganz unerwarteter Weise in *Benzylsulfhydrat* : $(C_{12}H_5)S$. HS.

$$\underbrace{(C_{12}H_5)[S_2O_4]Cl}_{\text{Benzylsulfon-chlorid.}} + 6H = \underbrace{(C_{12}H_5)S.HS}_{\text{Benzylsulf-hydrat.}} + HCl + 4HO$$

Ohne das ursprünglich vorgesteckte Ziel aus den Augen zu verlieren, habe ich zuvörderst diese interessante flüchtige ölartige Verbindung zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht, deren Ergebnisse ich nachstehend mittheile.

Die Darstellung des Benzylsulfhydrats geschieht am Besten auf folgende Weise. In einer geräumigen Digerirflasche wird Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, und wenn die Gasentwickelung lebhaft im Gange ist, das Benzylsulfonchlorid *) zugesetzt. Dasselbe umlagert sofort das Zink in fester Adhäsion und hemmt den weiteren lebhaften Fortgang der Gasentwickelung. Man mufs daher darauf Bedacht nehmen, dafs das Zink über das auf dem Boden befindliche Chlorid weit hinausragt, und dafs so die Gasentwickelung, wenn auch in schwächerem Mafse, sich fortsetzt. Man läfst die Flasche mit ihrem Inhalt am Besten 24 Stunden stehen und unterwirft dann erst das Ganze der Destillation. Beim Erhitzen wird die Wasserstoffentwickelung wieder lebhafter, und mit den Wasserdämpfen geht das gebildete Sulfhydrat über, welches, im vorgelegten Kühlapparat condensirt, in der Vorlage als Oel sich ansammelt. Die rückständige Salzlösung enthält eine zweite, viel weniger flüchtige, feste Schwefelverbindung, das Zweifach-Schwefelbenzyl, welche sich weiter unten beschrieben findet.

*) Dieses Chlorid wurde durch Destillation von benzylschwefelsaurem Natron mit Fünffach-Chlorphosphor gewonnen. Das zur Darstellung der Benzylschwefelsäure benutzte Benzol war aus benzoësaurem Natron durch Destillation mit der äquivalenten Menge von Kalkhydrat dargestellt.

Man kann obige Mischung auch sofort destilliren, allein die Masse steigt dann in Folge der ungemein lebhaften Gasentwickelung leicht über.

Unterwirft man gröfsere Mengen des Chlorids dieser Reduction, so ist es gut, das bei der ersten Destillation übergegangene Oel noch einmal auf gleiche Weise mit Zink und Schwefelsäure zu behandeln, um das noch beigemengte Benzylsulfonchlorid vollständig in Sulfhydrat umzuwandeln.

Das so bereitete, über Chlorcalcium getrocknete und rectificirte Benzylsulfhydrat hat folgende Eigenschaften. Es ist ein farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes öliges Liquidum von sehr intensivem widerlichem Geruch, hat 1,078 spec. Gewicht bei 24° C., siedet bei nahezu 165° C. Es ist mit Wasser nicht mischbar, ertheilt demselben aber seinen starken Geruch. Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es leicht. Es brennt mit leuchtender weifser Flamme. Auf die Haut gebracht verursacht es bald einen brennenden Schmerz. Sein Dampf reizt die Augen und verursacht beim längeren Verweilen in einer damit imprägnirten Atmosphäre Schwindel; doch gehen diese Affectionen bald wieder vorüber. Die Analyse gab folgende Zahlen :

I. 0,260 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,626 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

II. 0,268 Grm. gaben 0,641 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

III. 0,2783 Grm. gaben 0,6665 Grm. Kohlensäure und 0,1477 Grm. Wasser.

IV. 0,285 Grm. mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali und zuletzt im Sauerstoffstrom erhitzt gaben 0,589 Grm. schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{12}	72	65,5	65,7	65,2	65,3	—
H_6	6	5,4	5,6	5,7	5,9	—
S_2	32	29,1	—	—	—	28,4
	110	100,0.				

Das Benzylsulfhydrat löst Schwefel mit gelblicher und Jod mit dunkel rothbrauner Farbe. Von seinem Verhalten gegen Salpetersäure und gegen Sauerstoff bei Anwesenheit von Ammoniak wird weiter unten die Rede sein.

Es theilt mit den bekannten Mercaptanen die Eigenschaft, sehr leicht das eine in Form von Schwefelwasserstoff darin vorhandene Wasserstoffatom gegen Metalle auszutauschen. Besonders grofs ist seine Verwandtschaft zum Quecksilber. Fügt man einen Tropfen davon zu trockenem Quecksilberoxyd, so erfolgt eine aufserordentlich starke Erhitzung, in Folge deren das Ganze umhergeschleudert wird. Selbst die Lösung des Sulfhydrats in viel Alkohol erhitzt sich mit Quecksilberoxyd unter Bildung von Benzylsulfid-Quecksilber ziemlich beträchtlich.

Benzylsulfid-Natrium : $(C_{12}H_5)S.NaS$ bildet sich unter Wasserstoffentwickelung beim Eintragen von Natrium in Benzylmercaptan, und hinterbleibt nach dem Verjagen des überschüssigen Sulfhydrats als weifse Salzmasse. Es wird von Alkohol gelöst. Beim Einleiten von Kohlensäure in diese alkoholische Lösung bildet sich eine neue Verbindung, welche vielleicht dem salicylsauren Natron : $NaO.(C_{12}H_5O_2)[C_2O_2]$, O analog zusammengesetzt ist : $NaO.(C_{12}H_5S_2)[C_2O_2]$, O.

Die Verbindungen mit den schweren Metallen sind meist gelb oder bräunlich gefärbt, sehr voluminös, in Wasser unlöslich, schmelzen beim Erhitzen und werden durch stark concentrirte Mineralsäuren in die betreffenden Metallsalze und Benzylsulfhydrat zerlegt. Ich habe von diesen folgende untersucht :

Benzylsulfid-Blei : $(C_{12}H_5)S$. PbS fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösung von Benzylsulfhydrat mit essigsaurem Bleioxyd als schön gelber krystallinischer Körper nieder, welcher getrocknet Seideglanz zeigt und zerrieben ein äufserst zartes Pulver bildet. Beim Erhitzen auf etwa 120° C. geht die gelbe Farbe in eine schön zinnoberrothe über; bei stärkerem Erhitzen auf 200° C. nimmt es wieder die anfängliche gelbe Farbe an. Ueber 230° C. hinaus erhitzt schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer gelben Masse. Die Analyse gab folgende Zahlen :

I. 0,355 Grm. gaben 0,440 Grm. Kohlensäure und 0,0755 Grm. Wasser.

II. 0,2735 Grm. mit Salpetersäure und Schwefelsäure versetzt hinterliefsen beim Glühen 0,1945 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	33,9	33,7
H_5	5	2,3	2,3
S_2	32	15,0	—
Pb	104	48,8	48,6
	213	100,0.	

Das *Benzylsulfid-Kupfer* setzt sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Benzylsulfhydrat und essigsaurem Kupferoxyd als blafsgelber Niederschlag ab.

Benzylsulfid-Quecksilber : $(C_{12}H_5)S$. HgS. — Wie schon bemerkt, wirkt das Benzylmercaptan auf Quecksilberoxyd aufserordentlich heftig ein. Am Besten stellt man die Verbindung durch Einbringen von fein gepulvertem rothem Quecksilberoxyd in die alkoholische Lösung des Sulfhydrats dar. Die resultirende weifse Salzmasse wird mit kochendem absolutem Alkohol mehrmals ausgezogen, woraus das Salz beim Erkalten in weifsen haarfeinen Nädelchen sich ausscheidet. Getrocknet hat es Seideglanz.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

I. 0,318 Grm. gaben 0,400 Grm. Kohlensäure und 0,077 Grm. Wasser.

II. 0,3585 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,1695 Grm. metallisches Quecksilber, welches sich in dem vorderen kalten Theile des Verbrennungrohrs condensirt hatte.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	34,5	34,3
H_5	5	2,4	2,7
S_2	32	15,3	—
Hg	100	47,8	47,8
	209	100,0.	

Obiges Salz bildet mit Quecksilberchlorid eine Doppelverbindung von der Zusammensetzung : $(C_{12}H_5)S.HgS + HgCl$. Dieselbe entsteht, wenn man alkoholische Sublimatlösung mit der gleichen Lösung von Benzylsulfhydrat vermischt. Die aus kochendem Alkohol umkrystallisirte Doppelverbindung scheidet sich beim Erkalten in weifsen Krystallblättchen aus, welche nach dem Trocknen Seideglanz besitzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,7795 Grm. gaben 0,595 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm. Wasser.

II. 0,2035 Grm. gaben 0,117 Grm. metallisches Quecksilber.

III. 0,711 Grm. gaben 0,3195 Grm. Chlorsilber.

Diese Zahlen entsprechen folgender procentischen Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C_{12}	72,0	20,9	20,8
H_5	5,0	1,5	1,6
S_2	32,0	9,3	—
Hg_2	200,0	58,0	57,5
Cl	35,5	10,3	11,1
	344,5	100,0.	

Das *Benzylsulfid-Silber* fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Benzylsulfhydrat und salpetersaurem Silberoxyd als blafsgelber krystallinischer Körper nieder.

Mit Platinchlorid und Goldchlorid entstehen Niederschläge von bräunlicher Farbe.

Verhalten des Benzylsulfhydrats gegen Oxydationsmittel. — Bringt man in eine, verkehrt mit dem Liebig'schen Kühlapparat verbundene Retorte Benzylsulfhydrat zu überschüssiger Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, so färbt sich das Oel alsbald durch Absorption von Stickoxyd oder salpetriger Säure dunkelroth. Bei gelindem Erwärmen beginnt zu einem gewissen Zeitpunkte eine Reaction, welche sich durch Ausstofsen von rothen Dämpfen bemerklich macht. Man hört dann auf weiter zu erhitzen. Die einmal begonnene Einwirkung setzt sich von selbst fort, und zwar stofsweifse mit intermittirenden kleinen Detonationen, welche bisweilen so heftig sind, dafs Theile der Flüssigkeit in den Retortenhals und Kühlapparat geschleudert werden. Nach beendeter Zersetzung hat sich das anfangs oben aufschwimmende Oel auf dem Boden der Retorte angesammelt. Es erstarrt nach dem Erkalten zu einer weifsen krystallinischen Masse, welche durch Wasser von der anhängenden Säure möglichst gut befreit und dann in siedendem Alkohol, worin es zuerst zu einem gelblichen Oele schmilzt, gelöst wird. Die Verbindung krystallisirt beim Verdunsten des Alkohols in weifsen glänzenden Nadeln von 1 bis 2 Linien Länge. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen :

I. 0,2845 Grm. gaben 0,690 Grm. Kohlensäure und 0,120 Grm. Wasser.

II. 0,4055 Grm. lieferten nach Carius's Methode der Schwefelbestimmung behandelt 0,875 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0,6535 Grm. gaben 1,586 Grm. Kohlensäure und 0,268 Grm. Wasser.

IV. 0,3115 Grm. gaben 0,660 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
			I. u. II.	III. u. IV.
C_{12}	72	66,05	66,1	66,1
H_5	5	4,60	4,7	4,6
S_2	32	29,35	29,7	29,1
	109	100,00.		

Der aus dem Benzylsulfhydrat durch Salpetersäure gebildete Körper ist demnach Zweifach-Schwefelbenzyl: $(C_{12}H_5)S_2$. Seine Entstehung erhellt leicht aus folgender Gleichung:

$$(C_{12}H_5)S \cdot HS + NO_5 = (C_{12}H_5)S_2 + NO_4 + HO.$$

Das Zweifach-Schwefelbenzyl ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch, schmilzt bei 60° C. zu einem schwach gelblich gefärbten Oel, welches während langsamen ruhigen Erkaltens bisweilen erst bei 25° C. wieder erstarrt. Es ist schwer flüchtig, läfst sich aber bei ziemlich hoher Temperatur unzersetzt destilliren.

Eben so leicht, wie das Zweifach-Schwefelbenzyl aus dem Benzylsulfhydrat durch Oxydation darzustellen ist, läfst es sich durch unmittelbare Zuführung von Wasserstoff wieder in Benzylsulfhydrat umwandeln. Diese Umwandlung erfolgt, wenn man Zweifach-Schwefelbenzyl zu einer Wasserstoff entwickelnden Mischung von Zink und Salzsäure hinzufügt. Sofort haucht die Mischung den intensiven Geruch des Benzylsulfhydrats aus, dessen Vorhandensein man auch leicht an der intensiv gelben Färbung erkennen kann, welche ein mit essigsaurem Blei benetztes Papier sofort annimmt, wenn man es mit dem ausströmenden Gas in Berührung bringt. Ich habe mich durch einen Gegenversuch überzeugt, dafs die Dämpfe von Zweifach-Schwefelbenzyl Bleipapier nicht verändern.

Ich habe noch eine zweite sehr merkwürdige Bildungsweise des Zweifach-Schwefelbenzyls beobachtet, welche den Körper in sehr schönen, $^1/_2$ Zoll langen, regelmäfsig ausge-

bildeten Krystallen von klarstem Wasser liefert. Diefs geschieht, wenn man Benzylsulfhydrat in alkoholischer Ammoniakflüssigkeit löst und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einem etwa zur Hälfte damit gefüllten, etwas weiten Cylinderglase der freiwilligen Verdunstung überläfst. Je langsamer die Verdunstung von Statten geht, desto schöner und gröfser werden die Krystalle. Sie sind orthorhombische Prismen mit makro- und brachydiagonaler Abstumpfung der Seitenkanten und einem einfachen Doma. Ein auf diese Weise dargestelltes Zweifach-Schwefelbenzyl hat zu den auf Seite 148 mit III. und IV. bezeichneten Analysen gedient.

Diese Umwandlung des Benzylsulfhydrats in Zweifach-Schwefelbenzyl geschieht nicht in verschlossenen Gefäfsen, sondern nur dann, wenn die Luft Zutritt hat. Welche Rolle hierbei das Ammoniak spielt, weifs ich nicht zu erklären. Seine Gegenwart ist dazu nothwendig, denn eine alkoholische Lösung des Benzylsulfhydrats für sich setzt beim Verdunsten an der Luft kein Zweifach-Schwefelbenzyl ab.

Wie schon oben erwähnt, tritt das Zweifach-Schwefelbenzyl in geringer Menge auch neben dem Benzylsulfhydrat bei der Darstellung desselben auf, und bleibt nach dem Abdestilliren des letzteren in der sauren Zinklösung zurück. Ich halte es hiernach nicht für unwahrscheinlich, dafs das Benzylsulfonchlorid in Berührung mit Zink und Schwefelsäure zunächst in Zweifach-Schwefelbenzyl übergeht und dafs aus diesem erst das Benzylsulfhydrat entsteht.

Endlich bildet sich Zweifach-Schwefelbenzyl neben anderen Producten in reichlicher Menge auch bei der Behandlung des Sulfhydrats mit Fünffach-Chlorphosphor. Chlorwasserstoffsäuregas entweicht zugleich in beträchtlicher Menge.

In der Absicht, das durch Salpetersäure auf die zuvor angegebene Weise in Zweifach-Schwefelbenzyl verwandelte Benzylsulfhydrat durch weiter gehende Oxydation in die von

Kalle entdeckte benzylschweflige Säure (siehe die nächste Abhandlung) zu verwandeln, liefs ich die Salpetersäure noch so lange weiter auf das frisch gebildete Zweifach-Schwefelbenzyl bei gelinder Wärme einwirken, bis dieses gröfstentheils verschwunden war. Die geringe Menge des ungelöst bleibenden Oels blieb auch nach dem Erkalten flüssig und hatte einen dem Nitrobenzol täuschend ähnlichen Geruch. Ich habe sie nicht weiter untersucht. Die abgegossene saure Flüssigkeit wurde im Wasserbade eingedampft und zur Syrupconsistenz gebracht. Die syrupdicke fast farblose Masse erstarrt beim Erkalten in grofsen Krystallblättchen, welche von den letzten Spuren adhärirender Salpetersäure leicht befreit werden, wenn man sie ins Vacuum über Aetzkalk stellt.

Diese Krystalle zerfliefsen an der Luft, schmecken und reagiren stark sauer, sind aber ganz verschieden von denen der benzylschwefligen Säure. Ich habe diese Säure in wässeriger Lösung mit kohlensaurem Zinkoxyd neutralisirt und das gut krystallisirte Zinksalz analysirt.

0,9865 Grm. desselben verloren bei 120° C. 0,213 Grm. Wasser.

0,781 Grm. bei 120° C. getrocknet lieferten 0,168 Grm. Zinkoxyd.

0,4545 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,637 Grm. Kohlensäure und 0,1185 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung: $ZnO . (C_{12}H_5)S_2O_5 + 6\,HO$. Das Zweifach-Schwefelbenzyl ist also durch Behandlung mit Salpetersäure zu Benzylschwefelsäure oxydirt. Indessen steht zu erwarten, dafs es gelingen wird, daraus durch andere Oxydationsmittel auch das intermediäre Glied, die benzylschweflige Säure, darzustellen.

Ich bin eben damit beschäftigt, das Benzylsulfhydrat in den betreffenden Alkohol, das Benzyloxydhydrat, zu verwandeln, und werde die Resultate dieser Versuche in einer nächsten Abhandlung mittheilen.

Nachtrag.

Obige Bildung des Benzylsulfhydrats aus Benzylsulfonchlorid veranlafste mich, in gleicher Weise auch das Verhalten des Aethylsulfonchlorids gegen Wasserstoff im status nascens zu prüfen, welches durch den gleichen Reductionsprocefs Aethylmercaptan geben müfste :

$$\underbrace{(C_4H_5)[S_2O_4]}_{\text{Aethylsulfonchlorid}}, Cl + 6\,H = \underbrace{(C_4H_5)S\,.\,HS}_{\text{Aethylsulfhydrat.}} + HCl + 4\,HO$$

Das Aethylsulfonchlorid gewinnt man leicht aus Fünffach-Chlorphosphor und dem Natronsalz der Aethylschwefelsäure, welche ich mir durch Oxydation des Schwefelcyanäthyls mit Salpetersäure nach dem von Muspratt angegebenen Verfahren bereitete. Es ist ein durch Wasser sehr wenig zersetzbares, farbloses, bei ungefähr 160° C. siedendes Liquidum von stechendem und deutlich an Senföl erinnerndem Geruch. *)

Bringt man ein paar Tropfen davon zu einer lebhaft Wasserstoff entwickelnden Mischung von Zink und verdünnter Schwefelsäure, so riecht das entweichende Gas augenblicklich stark nach Mercaptan. Ich habe dasselbe zunächst durch einen gewöhnlichen Kühlapparat, dann durch ein U förmiges, mit Eis umgebenes Rohr gehen lassen, und hernach in die Lösungen verschiedener Metallsalze eingeleitet. Der mit stinkendem Mercaptandampf geschwängerte Gasstrom erzeugte in essigsaurem Blei eine reichliche braungelbe Fällung, in Sublimatlösung einen weifsen, in siedendem Alkohol schwer löslichen Niederschlag, die Doppelverbindung von Aethyl-

*) Das Aethylsulfonchlorid ist dem Chloräthylsulfonchlorid, welches ich aus isäthionsaurem Natron durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor dargestellt habe, aufserordentlich ähnlich. — Die Chloride der organischen Schwefelsäuren scheinen allgemein von Wasser weit schwieriger zersetzt zu werden, als die entsprechenden Chloride der organischen Carbonsäuren. *H. Kolbe.*

sulfid-Quecksilber mit Quecksilberchlorid. Das in dem U förmigen Rohr condensirte schwere Oel ist unverändertes Aethylsulfonchlorid, welches etwas Mercaptan aufgelöst enthält.

Es ist zu vermuthen, dafs die Chloride aller organischen Schwefelsäuren, welche der Benzylschwefelsäure und Aethylschwefelsäure ähnlich zusammengesetzt sind, durch geeignete Behandlung mit Wasserstoff im status nascens in die Sulfhydrate der darin vorhandenen Alkoholradicale übergehen und dafs z. B. das Chlorid der Naphtylschwefelsäure das Naphtylsulfhydrat : $(C_{20}H_7)S \,.\, HS$ liefert, welches dann vielleicht weiter die Erzeugung des Naphtylalkohols ermöglicht.

Ich habe endlich noch das Verhalten des Chlorids der Essigschwefelsäure : $(C_2H_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]Cl_2$ wie oben gegen Wasserstoff geprüft in der Erwartung, daraus Thiacetsäure : $(C_2H_3)[C_2O_2]S \,.\, HS$ zu erhalten, und diese Voraussetzung vollkommen bestätigt gefunden.

XVIII. Ueber benzylschweflige Säure;

von Dr. *Wilhelm Kalle*.

Mit dem Namen benzylschweflige Säure bezeichne ich eine neue Säure, welche sich der von Hobson *) entdeckten methylschwefligen Säure (von ihm wohl nicht ganz passend „Methylodithionsäure“ genannt) anreiht. Beide deriviren in gleicher Weise von ein Atom zweibasischer schwefliger Säure. Wie die methylschweflige Säure ein Atom Methyl als Sub-

*) Diese Annalen CVI, 287.

stitut eines der vier Sauerstoffatome der schwefligen Säure enthält, so ist in der benzylschwefligen Säure an Stelle desselben Sauerstoffatoms ein Atom Benzyl $C_{12}H_5$ enthalten. Die Bildungsweise der letzteren ist indefs durchaus verschieden von der der ersteren Säure. Hobson hat die methylschweflige Säure bekanntlich durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in ätherisches Methylzink erhalten; die benzylschweflige Säure entsteht durch einen merkwürdigen Reductionsprocefs aus dem Chlorid der Benzylschwefelsäure mittelst Zinkäthyl.

Ich hatte diese beiden Körper in Erwartung eines anderen Erfolgs in Wechselwirkung gesetzt. Meinem Versuche lag die Idee zu Grunde, dafs die Acetone, wenn sie nach Kolbe's Theorie von ein Atom zweibasischer Kohlensäure abstammen in der Weise, dafs sie an Stelle der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Kohlensäure zwei Alkoholradicale enthalten, aus den Chloriden der zugehörenden Säuren durch Austausch des Chlors gegen ein Alkoholradical künstlich sich müfsten erzeugen lassen, und dafs in gleicher Weise aus den gleichnamigen organischen Derivaten der Schwefelsäure, den Acetonen analog zusammengesetzte Körper entstehen möchten, welche statt des Carbonyls C_2O_2 das Sulfonyl S_2O_4 enthalten, im Uebrigen aber den Acetonen gleich constituirt sein würden.

In der That gelang es mir, aus dem Chlorid der Benzoësäure durch Behandlung mit Aethylzink ein gemischtes Aceton von der Zusammensetzung : $\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\Big\}[C_2O_2]$ darzustellen :

$$\underbrace{(C_{12}H_5)[C_2O_2], Cl}_{\text{Benzoxylchlorid}} + \underbrace{C_4H_5Zn}_{\text{Aethylzink}} = \underbrace{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\Big\}[C_2O_2]}_{\text{Benzyl-Aethyl-Aceton}} + ZnCl,$$

zu derselben Zeit, wo Freund nach dem gleichen Verfahren das Chlorid der Essigsäure in das eigentliche Aceton umwandelte.

Ich glaubte nach diesen Erfahrungen erwarten zu dürfen, dafs es gelingen werde, mittelst Aethylzink auf gleiche Weise aus dem Chlorid der Benzylschwefelsäure, welches ich nach Kolbe „Benzylsulfonchlorid" nenne, den acetonartigen Körper $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ zu gewinnen :

$$\underbrace{(C_{12}H_5)[S_2O_4], Cl}_{\text{Benzylsulfonchlorid}} + \underbrace{(C_4H_5)Zn}_{\text{Aethylzink}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[S_2O_4]}_{\text{acetonartige Verbindung.}} + ZnCl$$

Beide wirken lebhaft auf einander ein, aber der Procefs verläuft hier ganz anders, wie beim Vermischen von Benzoësäurechlorid mit Aethylzink. Statt des Zinks verbindet sich auffallender Weise das Aethyl mit dem Chlor zu Aethylchlorür, welches entweicht, während gleichzeitig aus dem Atomcomplex : $(C_{12}H_5)[S_2O_4]$ eins der vier Sauerstoffatome zu dem Zink tritt, und so benzylschwefligsaures Zinkoxyd entsteht :

$$\underbrace{(C_{12}H_5)[S_2O_4], Cl}_{\text{Benzylsulfonchlorid}} + \underbrace{(C_4H_5)Zn}_{\text{Aethylzink}} = \underbrace{ZnO.(C_{12}H_5)[S_2O_2], O}_{\text{benzylschwefligsaures Zinkoxyd}} + \underbrace{(C_4H_5)Cl}_{\text{Aethylchlorür.}}$$

Die benzylschweflige Säure steht zur schwefligen Säure augenscheinlich in der nämlichen Beziehung, wie die Benzylschwefelsäure zur Schwefelsäure; sie ist als schweflige Säure $[S_2O_2]O_2$ zu betrachten, welche eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch ein Atom Benzyl substituirt enthält, und ist demnach nicht mehr zweibasisch wie jene, sondern eine einbasische Säure. Sie ist isomer mit dem noch zu ent-

*) Diese Annalen CXV, 22.

deckenden aldehydartigen Körper *) von der Zusammensetzung : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$, von welchem supponirt wird, dafs er zur Benzylschwefelsäure dieselbe Stellung einnimmt, wie das Benzoëaldehyd zur Benzoësäure.

Die Darstellung der benzylschwefligen Säure geschieht auf folgende Weise. Reines, zwischen 250 und 260° C. siedendes Benzylsulfonchlorid, durch Destillation von benzylschwefelsaurem **) Natron mit Fünffach-Chlorphosphor gewonnen, wird mit etwa dem dreifachen Volumen wasser- und alkoholfreiem Aether gemischt und in einem mit trockener Kohlensäure gefüllten Kolben mit nicht zu viel Aethylzink versetzt. Es erfolgt nicht sogleich eine Reaction; erst nach einiger Zeit sieht man das bis dahin klare Gemisch plötzlich trübe werden, sich erwärmen und ein weifses Pulver absetzen, welches sich fest an die Glaswand anlegt. Wenn die Reaction beendet ist, wird eine neue Menge Aethylzink hinzugefügt, und diefs nach jedesmal erfolgter Einwirkung so oft wiederholt, bis eine herausgenommene Portion den Geruch nach dem Chlorid nicht mehr zeigt. Das Ganze erscheint dann als weifse breiige Masse. Dieselbe enthält aufser dem gebildeten neuen Zinksalz noch Aether und überschüssiges Aethylzink. Der Aether wird durch längeres Erhitzen auf 100° C. entfernt, und darauf das Aethylzink durch Zusatz von Wasser zerstört.

---

*) Ich war anfangs, ehe ich das Auftreten von Chloräthyl bei der Bildung der benzylschwefligen Säure nachgewiesen hatte, der Meinung, in der benzylschwefligen Säure eben diesen aldehydartigen Körper in Händen zu haben, und glaubte seine Entstehung nach der Band CXVI, 354 gegebenen Gleichung interpretiren zu sollen. Jene Annahme hat sich hernach als irrthümlich erwiesen.

**) Die Benzylschwefelsäure war mit reinem, aus Benzoësäure dargestelltem krystallisirtem Benzol bereitet.

Durch Wasser wird aus diesem Salzrückstande selbst beim Kochen Nichts ausgezogen; dagegen löst sich derselbe leicht in mäfsig concentrirter heifser Salzsäure mit Hinterlassung einer geringen Menge eines unangenehm süfslich riechenden Oels, welches ich aus Mangel an Substanz *) nicht näher untersucht habe, welches aber vielleicht der ursprünglich gesuchte acetonartige Körper : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ ist. Die von diesem Oel heifs abgegossene saure Flüssigkeit wird beim Erkalten zuerst milchig trübe, und erfüllt sich zuletzt mit einer prachtvollen weifsen Krystallisation. Die Krystalle sind grofse Prismen, oft von einem Zoll Länge; sie sind meist sternförmig gruppirt und besitzen eine federfahnenähnliche Streifung. Dieselben enthalten noch von jenem Oel mechanisch beigemengt, welches auch die der Krystallisation voraufgehende Trübung verursacht. Nachdem das Oel, welches durch beigemengte feste Theile breiige Beschaffenheit hat, durch Abgiefsen mit der Mutterlauge von den Krystallen möglichst gut entfernt ist, genügt meist einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, um sie völlig rein zu erhalten.

Diese Krystalle sind die benzylschweflige Säure. Die Analyse der zwischen Fliefspapier möglichst gut abgepreſsten und hernach kurze Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten, fein gepulverten Substanz gab folgende Zahlen:

0,3873 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,725 Grm. Kohlensäure und 0,1607 Grm. Wasser, 50,9 pC. Kohlenstoff und 4,6 pC. Wasserstoff entsprechend.

---

*) Von diesem Oel scheint sich desto mehr zu bilden, je stärker sich das Gemisch von Benzylsulfonchlorid und Aethylzink bei der Reaction erhitzt.

0,399 Grm. lieferten auf gleiche Weise verbrannt 0,748 Grm. Kohlensäure und 0,1665 Grm. Wasser, entsprechend 51,0 pC. Kohlenstoff und 4,6 pC. Wasserstoff.

Den Schwefelgehalt habe ich nach der Carius'schen Methode bestimmt. Die Substanz wurde mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht bis zur völligen Lösung gekocht, die Lösung darauf mit einem grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Natron versetzt, damit zur Trockne verdampft, und der Salzrückstand über freiem Feuer sehr vorsichtig bis zum ruhigen Fliefsen der Masse erhitzt. Der grofse Ueberschufs von kohlensaurem Natron und sehr langsames Erhitzen ist defshalb nothwendig, weil sonst leicht durch die stets sich bildenden Nitroverbindungen Explosionen entstehen.

0,248 Grm. auf diese Weise behandelt gaben 0,4138 Grm. schwefelsauren Baryt, 22,8 pC. Schwefel entsprechend.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung : $C_{12}H_6S_2O_4$.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	72	50,7	50,9	51,0	—
H_6	6	4,3	4,6	4,6	—
S_2	32	22,5	—	—	22,8
O_4	32	22,5	—	—	—
	142	100,0.			

Die benzylschweflige Säure hat folgende Eigenschaften : Sie krystallisirt in der bereits erwähnten Form, ist schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich, und wird auch von Alkohol und von Aether, besonders von ersterem, in grofser Menge aufgenommen. Sie reagirt und schmeckt stark sauer, ist geruchlos und nicht sublimirbar. Schon über 100° C. fängt sie an sich zu zersetzen, schmilzt noch unter 100° C. Auf dem Platinblech erhitzt zersetzt sie sich leicht unter Ausgabe unangenehm riechender Dämpfe, welche mit hell leuchtender rufsender Flamme und starkem Geruch nach schwefliger Säure verbrennen. Eine poröse Kohle bleibt zurück, welche nachher ohne Rückstand verbrennt.

Beim Liegen an der Luft, oder beim Aufbewahren in Luft enthaltenden Gefäfsen wird die Verbindung feucht und

zerfliefst zuletzt, indem sie Sauerstoff aufnimmt und sich zu Benzylschwefelsäure oxydirt. Die weiteren Zersetzungen sollen unten besonders besprochen werden.

Dafs bei der Einwirkung von Aethylzink auf Benzylsulfonchlorid nicht wie ich ursprünglich vermuthete Chlorzink, sondern Chloräthyl entsteht, läfst sich leicht schon daraus schliefsen, dafs nach vollendeter Zersetzung das Product beim Auflösen in heifser verdünnter Schwefelsäure eine Flüssigkeit giebt, welche verhältnifsmäfsig nur wenig Chlor enthält. Ich habe die Bildung von Chloräthyl aufserdem auch direct nachgewiesen auf folgende Weise: Ich brachte in eine tubulirte Retorte, in deren Hals ein Gasleitungsrohr eingesetzt war, eine Mischung von Benzylsulfonchlorid und wasserfreiem Aether, füllte sie dann mit trockenem Kohlensäuregas, und liefs nun durch eine in den Tubulus eingesetzte, unten zu einer feinen Spitze ausgezogene Glasröhre, welche oben durch ein mit Quetschhahn versehenes Kautschukrohr mit dem abwärts stehenden Rohr einer Aethylzink enthaltenden einfachen Spritzflasche communicirte, tropfenweise Aethylzink einfliefsen. Mit dem Eintritt der Reaction erfolgte jedesmal Gasentwickelung, welche sich bei nachherigem Erwärmen beträchtlich vermehrte. Das entweichende Gas fing ich in einer Glocke über Kalilauge auf, welche die Kohlensäure vollständig absorbirte. Die nicht unbeträchtliche Menge des unabsorbirt gebliebenen Gases verbrannte beim Entflammen an der Luft mit intensiv grün gesäumter Flamme, wie Chloräthyl. Die grofse Schwierigkeit, das Chloräthyl von dem beigemengten Aetherdampf zu befreien, bestimmte mich, von der Reindarstellung und Analyse desselben abzustehen, zumal da nach jener Beobachtung das Vorhandensein dieses Gases für hinreichend constatirt gelten darf.

Es bleibt noch ein Umstand aufzuklären, nämlich wie es kommt, dafs, wenn aus Aethylzink und Benzylsulfonchlorid

wirklich Chloräthyl und benzylschwefligsaures Zinkoxyd entstehen, letzteres nachher durch heifses Wasser nicht ausgezogen wird, da doch das Zinksalz, wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt hatte, in Wasser löslich ist. Ich vermuthete gleich, dafs hier ein basisches Zinksalz gebildet sein möchte, welches sein zweites Zinkoxydatom sehr wohl von dem durch das Wasser zersetzten überschüssigen Aethylzink erhalten haben kann. In der That, wenn man das unlösliche Zinksalz mit viel Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit anrührt und in diese anhaltend Kohlensäure einleitet, nachher kurze Zeit aufkocht und heifs filtrirt, so hat man eine reichliche Menge neutrales benzylschwefligsaures Zinkoxyd in Lösung, welches beim Eindampfen auskrystallisirt.

Die beschriebene Darstellung der benzylschwefligen Säure ist so umständlich und wenig ergiebig, dafs ich, wenn auch vergeblich, nach anderen Darstellungsmethoden suchte. Die directe Umwandlung der Benzylschwefelsäure in benzylschweflige Säure auf dieselbe Weise, wie Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt wird, z. B. durch Erhitzen der concentrirten Säure mit Kupfer, gelingt schon defshalb nicht, weil die Einwirkung erst bei einer Temperatur erfolgt, die weit über derjenigen liegt, wobei die leicht veränderliche benzylschweflige Säure zerstört wird. Man erhält bei dieser Reaction nur übelriechende, schweflige Säure enthaltende Zersetzungsproducte.

Versucht man das Benzylsulfonchlorid durch Zink und Schwefelsäure zu reduciren, so wirkt der im status nascens befindliche Wasserstoff zwar ein, aber es entsteht nicht benzylschweflige Säure, sondern das in der vorstehenden Abhandlung von Vogt beschriebene Benzylsulfhydrat : $C_{12}H_5S$. HS.

Wieder anders verhält sich das Benzylsulfonchlorid bei Behandlung mit einem Gemisch von Eisenfeile und Essigsäure.

Hierbei entsteht kein Benzylsulfhydrat, sondern nur Salzsäure und benzylschwefelsaures Eisenoxydul : $FeO . (C_{12}H_5)S_2O_5$, welches aus der heifs filtrirten Lösung beim Erkalten in schönen sechsseitigen Tafeln krystallisirt. — In gleicher Weise erhält man durch Behandlung des Chlorids mit Zink und Essigsäure das in farblosen sechsseitigen Tafeln krystallisirende benzylschwefelsaure Zinkoxyd mit 6 Atom Krystallwasser : $ZnO . (C_{12}H_5)S_2O_5 + 6\,HO$. Beim Erwärmen mit Quecksilber und rauchender Salzsäure erfährt das Chlorid fast gar keine Veränderung.

Benzylschwefligsaure Salze.

Die benzylschweflige Säure ist, wie es ihre Zusammensetzung verlangt, eine einbasische Säure; ihre neutralen Salze sind durchweg in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich.

Das *Ammoniaksalz*, durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak erhalten, krystallisirt nach dem Eindampfen in farblosen seideglänzenden Blättchen. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether wenig löslich.

Das *Barytsalz* : $BaO . (C_{12}H_5)S_2O_3$ erhält man leicht durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Baryt. Es setzt sich beim Eindampfen der Lösung in Krystallwarzen ab, ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol weniger löslich.

0,1838 Grm. lieferten 0,0925 Grm. schwefelsauren Baryt, woraus sich 33,1 pC. Baryt berechnen. Obige Formel verlangt 32,7 pC. Baryt.

Das *Kupfersalz* scheidet sich in gelblich-grünen, atlasglänzenden Blättchen aus, nachdem man die durch Kochen der Säurelösung mit frisch gefälltem Kupferoxyd erhaltene Salzlösung bis beinahe zur Trockne eingedampft hat. Es ist in Alkohol weniger löslich als in Wasser.

Das *Zinksalz* : $ZnO . (C_{12}H_5)S_2O_3$ erhält man leicht durch Kochen der wässerigen Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd,

oder wie Seite 160 besprochen, durch Zerlegung des in Wasser suspendirten unlöslichen basischen Salzes mit Kohlensäure. Es ist in heifsem Wasser nicht viel löslicher, als in kaltem, und scheidet sich während des Eindampfens in farblosen schiefen rhombischen Täfelchen mit abgestumpften Ecken ab. Alkohol und Aether nehmen nur wenig davon auf. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es und verbrennt nachher mit leuchtender Flamme, unter Ausgabe von schwefliger Säure und mit Hinterlassung von gelbem Zinkoxyd.

0,2667 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,4032 Grm. Kohlensäure und 0,0745 Grm. Wasser, entsprechend 41,2 pC. Kohlenstoff und 3,1 pC. Wasserstoff. Die obige Formel verlangt 41,4 pC. Kohlenstoff und 2,9 pC. Wasserstoff.

Benzylschwefligsaures Silberoxyd : $AgO . (C_{12}H_5)S_2O_3$. — Die durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Silberoxyd erhaltene heifs filtrirte Flüssigkeit setzt das in kaltem Wasser schwer lösliche Silbersalz beim Erkalten in farblosen, atlasglänzenden Blättchen ab. Beim Vermischen der wässerigen Säurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd fällt es als weifser käsiger Niederschlag zu Boden. Derselbe löst sich in kochendem Wasser auf, aus welcher Lösung das Salz beim Erkalten krystallisirt.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung gab folgendes Resultat :

0,4055 Grm. lieferten 0,4318 Grm. Kohlensäure und 0,0803 Grm. Wasser.

0,7002 Grm. mit Salpetersäure zersetzt und mit Salzsäure gefällt gaben 0,4008 Grm. Chlorsilber.

	berechnet nach der Formel : $AgO.(C_{12}H_5)S_2O_3$		gefunden
C_{12}	72	28,9	29,0
H_5	5	2,0	2,2
S_2	32	12,9	—
O_4	32	12,9	—
Ag	108	43,3	43,1
	249	100,0.	

Das chemische Verhalten der benzylschwefligen Säure verdient genauer und mehrseitiger studirt zu werden, als es mir aus Mangel an Material möglich war. Ich theile darüber folgende Beobachtungen mit. Wie schon erwähnt, verändert sich die feste benzylschweflige Säure beim Stehen an der Luft, auch unter dem Exsiccator in vollkommen trockener Atmosphäre; sie wird feucht, zerfliefst und nimmt bedeutend an Gewicht zu, indem sie allmälig sich zu Benzylschwefelsäure oxydirt. Diese Oxydation erfolgt sofort und vollständig durch Erhitzen mit Salpetersäure.

Wie in diesem Verhalten, so ähnelt sie auch darin der schwefligen Säure, von welcher sie abstammt, dafs ihre wässerige Lösung Lackmuspapier erst röthet und dann bleicht.

Wie ferner die schweflige Säure durch Wasserstoff im status nascens zu Schwefelwasserstoff reducirt wird, so verwandelt sich auch die benzylschweflige Säure in Berührung mit Zink und Salzsäure in das von Vogt beschriebene Benzylsulfhydrat:

$$S_2O_4 + 6H = 2HS + 4HO.$$
$$HO.(C_{12}H_5)S_2O_3 + 4H + (C_{12}H_5)S.HS + 4HO.$$

Fünffach-Chlorphosphor wirkt heftig auf benzylschweflige Säure ein. Von der anfänglichen Vorstellung ausgehend (diese Ann. CXV, 354), die Substanz sei eine aldehydartige Verbindung von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ und in der Erwartung, es werde sich durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor die dem Benzoëchloraldehyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2Cl_2]$ entsprechende Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[S_2Cl_4]$ bilden, mischte ich einige Gramme der Substanz mit der zweifach-äquivalenten Menge Fünffach-Chlorphosphor. Schon beim Vermischen tritt eine lebhafte Reaction ein; die Masse verflüssigt sich mit orangegelber Farbe und unter Ausgabe von viel Salzsäuregas.

Das Entweichen von Salzsäure beweist, dafs hier die Zersetzung in einem anderen Sinne verläuft. Das Destillat enthält aufser der gebildeten neuen Chlorverbindung viel Phosphoroxychlorid und unveränderten Fünffach-Chlorphosphor. Um nicht durch fractionirte Destillation unnöthigen Verlust zu erleiden, und in der Voraussetzung, dafs das entstandene Chlorid, ähnlich wie das Benzylsulfonchlorid, durch Wasser nur wenig verändert werde, tröpfelte ich das ganze Destillat in kaltes Wasser. Trotz der Abkühlung war die Reaction so heftig, dafs ich den gröfsten Theil des Materials verlor. Es blieben nur wenige Tropfen eines nicht unangenehm riechenden schweren öligen Chlorids übrig, welches nicht ganz unzersetzt destillirbar und überhaupt schwer flüchtig war. Ich habe es im luftleeren Raume destillirt und analysirt. Doch war die Substanz, wie die Analyse ausweist, nicht rein. Statt 44,8 pC. Kohlenstoff und 3,1 pC. Wasserstoff, welche die Formel $(C_{12}H_5)[S_2O_2]$, Cl verlangt, ergab die Analyse 50,6 pC. Kohlenstoff und 4,1 pC. Wasserstoff. — Ich habe aus Mangel an Material diesen Versuch, resp. die Destillation von gleichen Aequivalenten benzylschwefliger Säure und Fünffach-Chlorphosphor, nicht wiederholen können.

Aus obiger Bildungsweise und den Eigenschaften der benzylschwefligen Säure geht aufs Deutlichste hervor, dafs die organischen Derivate der Schwefelsäure, so sehr sie auch in manchen Punkten mit den organischen Abkömmlingen der Kohlensäure Analogieen zeigen, doch in vielen wichtigen Punkten sich wesentlich verschieden verhalten und fast eben so von einander abweichen, wie die Schwefelsäure von der Kohlensäure.

XIX. Ueber Benzyl-Aethyl-Aceton;

von *Demselben.*

Zu derselben Zeit, wo Freund sich mit der künstlichen Darstellung der Acetone *) aus den zugehörenden Säurechloriden beschäftigte, habe ich denselben Gegenstand bearbeitet und gleiche Resultate erhalten. Da mir Freund jedoch mit der Publication seiner Versuche zuvorgekommen ist, so habe ich die Arbeit nicht weiter fortgesetzt. Ich glaube jedoch nachträglich hier die Ergebnisse meiner wenn auch unvollendeten Versuche über diejenigen Verbindungen mittheilen zu sollen, auf welche Freund's Untersuchung sich nicht erstreckt hat.

Chlorbenzoyl und Aethylzink, in nahezu äquivalenten Verhältnissen gemischt, wirken auch bei Verdünnung mit Aether aufserordentlich heftig aufeinander ein. Wenn die Aether enthaltende Mischung sich nicht sogleich zersetzt, so erfolgt meist nach sehr kurzer Zeit plötzlich eine stürmische Reaction, wodurch der gröfste Theil aus dem Gefäfse geschleudert wird. Dieser Uebelstand läfst sich beseitigen, wenn man etwa 20 Cubikcentimeter Chlorbenzoyl, welches mit dem dreifachen Volumen Aether verdünnt ist, in einen geräumigen trockenen Kolben bringt, der zuvor ganz mit Kohlensäure gefüllt war, und nun gewöhnliches ätherhaltiges Aethylzink, so wie es aus dem Frankland'schen Digestor abdestillirt ist, aus einer einfachen Spritzflasche nach und nach in kleinen Portionen eintröpfelt, wobei man jedesmal mit dem neuen Zusatz so lange wartet, bis die Reaction erfolgt ist. Dieselbe ist selbst bei jener Verdünnung noch

*) Diese Annalen CXV, 22.

ziemlich heftig, und mufs durch Eintauchen des Gefäfses in Eiswasser gemindert werden.

Wenn zuletzt der Geruch nach Chlorbenzoyl ganz verschwunden ist, treibt man den Aether durch Erwärmen im Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure vollständig aus, und versetzt dann den braunen dickflüssigen Rückstand mit Wasser, welches das gebildete Chlorzink löst und zugleich den kleinen Ueberschufs von Aethylzink zerstört. Obenauf schwimmt eine angenehm ätherartig riechende Oelschicht, welche zum gröfsten Theile aus dem gebildeten Benzyl-Aethyl-Aceton besteht. Dieses Oel ist schwer flüchtig und geht bei nachheriger Destillation der ganzen Masse mit Wasser, welches defshalb mehrmals erneuert werden mufs, nur langsam über.

Das überdestillirte, vom Wasser abgehobene Oel wurde über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Fast die ganze Menge desselben ging zwischen 205 und 210° C. als farbloses, das Licht stark brechendes, sehr angenehm und fast genau wie Benzoëäther riechendes Liquidum über. Die Analyse dieses Products stimmte indessen nicht gut mit der aus der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ berechneten Zusammensetzung überein. Statt 80,6 pC. Kohlenstoff und 7,5 pC. Wasserstoff wurden 78,2 pC. Kohlenstoff und 8,2 pC. Wasserstoff gefunden.

Da ich vermuthete, dafs jene Differenz zum Theil wenigstens von einem geringen Gehalt an Benzoëäther herrühren möchte, welcher leicht entstehen konnte, wenn der zur Darstellung der Verbindung benutzte Aether alkoholhaltig war, so kochte ich das Product anhaltend mit concentrirter wässeriger Kalilauge, destillirte darauf das unzersetzt gebliebene Oel ab und reinigte es nach dem Trocknen über Chlorcalcium durch Rectification. Es zeigte jetzt bei sonst unver-

änderten physikalischen Eigenschaften einen constanten Siedepunkt von 210° C. Seine Analyse gab folgende Zahlen.

0,242 Grm. mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,714 Grm. Kohlensäure und 0,1902 Grm. Wasser, woraus sich folgende Zusammensetzung berechnet :

	berechnet		gefunden
C_{18}	108	80,6	80,5
H_{10}	10	7,5	7,8
O_2	16	11,9	—
	134	100,0.	

Diese Zahlen passen genau auf die Zusammensetzung des Benzyl-Aethyl-Acetons : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$.

Auch die gefundene Siedetemperatur stimmt mit der berechneten nahe überein. Offenbar steht das eigentliche Aceton $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ zu dem essigsauren Methyloxyd : C_2H_3O . $(C_2H_3)C_2O_3$ in demselben Verhältnifs, wie das Benzyl-Aethyl-Aceton : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ zu dem benzoësauren Aethyloxyd C_4H_5O . $(C_{12}H_5)C_2O_3$, und man darf daher annehmen, dafs die beiden Körperpaare die nämlichen Siedepunktsdifferenzen haben. In der That differiren die des ersten Paares genau um eben so viel, nämlich um 2° C., als die des zweiten. Nahezu dieselbe Differenz findet sich auch beim Aceton der Propionsäure und dem Propionsäureäther.

Die Bildung des Benzyl-Aethyl-Acetons wird durch folgende Gleichung interpretirt :

$$\underbrace{(C_{12}H_5)[C_2O_2],\ Cl}_{\text{Chlorbenzoyl}} + \underbrace{(C_4H_5)Zn}_{\text{Aethylzink}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Benzyl-Aethyl-Aceton.}} + ZnCl$$

Auffallender Weise vermag sich dieses gemischte Aceton nicht wie die Acetone der fetten Säuren mit saurem schwefligsaurem Natron zu vereinigen. Ob das nahe stehende ent-

sprechende Dibenzylaceton : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ (das Benzon) damit eine Verbindung eingeht, ist nicht bekannt.

Es möge hier noch die Erwähnung eines anderen Versuchs Platz finden, welchen ich in der Absicht anstellte, in ähnlicher Weise, wie im Chlorbenzoyl, auch im Chlorid der Bernsteinsäure zwei Atome Chlor durch Aethyl zu substituiren, im Sinne folgender Gleichung : $(C_4H_4)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right], Cl_2 + 2(C_4H_5)Zn = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right] + 2\,ZnCl$, oder daraus vielleicht durch einen weiteren Zersetzungsprocefs die Verbindung $(C_4H_4)''[C_2O_2]$, neben Propionsäureaceton zu gewinnen.

Das Chlorid der Bernsteinsäure und Aethylzink wirken selbst bei starker Verdünnung mit Aether so heftig auf einander ein, dafs bei meinen ersten Versuchen der Inhalt des Kolbens jedesmal herausgeschleudert wurde. Jedoch gelang es mir, durch Eintauchen des Gefäfses in Eiswasser und durch langsames Eintröpfeln des ätherhaltigen Aethylzinks die zu starke Erhitzung einigermafsen zu vermindern. Bei der Behandlung des Products mit Wasser und nachheriger Destillation erhielt ich statt der gewünschten Verbindung ein chlorhaltiges Oel von unangenehm brenzlichem Geruch, welches offenbar noch kleine Mengen brenzlicher Zersetzungsproducte der Bernsteinsäure enthielt, und welches so flüchtig war, dafs es mir nicht gelang, dasselbe vom Aether zu befreien.

Ich habe aus dem schon angeführten Grunde auch diese Versuche nicht fortgesetzt. Diese letzte Notiz dürfte vielleicht für denjenigen von Interesse sein, welcher es unternimmt, den Gegenstand weiter zu verfolgen.

XX. Vermischte Notizen.

1. *Rother Farbstoff aus dem Kreosot.*

Gelegentlich der zahlreichen Versuche, welche vor zwei Jahren im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, um das Phenyloxydhydrat in Salicylsäure umzuwandeln, habe ich in Gemeinschaft mit R. Schmitt folgende Beobachtungen gemacht.

Erhitzt man eine Mischung von 1 Thl. Oxalsäure, $1^1/_2$ Thl. farblosen käuflichen Kreosots und 2 Thl. concentrirter Schwefelsäure in einer tubulirten Retorte auf 140 bis 150° C., so geht bei dieser Temperatur die Zerlegung der Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd ruhig von Statten, während zugleich Wasser und etwas Kreosot in die Vorlage abdestilliren. Nach und nach fängt der Inhalt der Retorte an sich zu bräunen, und nachdem derselbe 4 bis 5 Stunden lang obiger Temperatur ausgesetzt gewesen ist, erscheint er ganz dunkelbraunroth. Wenn die Gasentwickelung aufhört und die Masse anfängt sich aufzublähen, gießt man sie heifs aus der Retorte in eine mit heifsem Wasser gefüllte Schale und kocht unter öfterem Ersatz des verdampften Wassers, bis das beigemengte Kreosot vollständig verjagt ist.

Das Wasser enthält neben freier Schwefelsäure grofse Mengen von Phenyloxydschwefelsäure gelöst; die darunter befindliche, unlösliche, schwarzbraune, teigige Masse erstarrt beim Erkalten zu einem festen Harz. Dasselbe ist sehr spröde, von glänzendem Bruch, ohne Geruch und Geschmack, ganz unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, woraus es sich beim Erkalten zum gröfsten Theile harzartig wieder absetzt, löslich auch in Eisessig. — Die Ausbeute an diesem Harz ist sehr beträchtlich.

Es wird mit prachtvoll purpurrother Farbe von Ammoniak, noch leichter von Kali- und Natronlauge, auch von den kohlensauren Alkalien gelöst, ohne jedoch letztere sichtlich zu zersetzen. Baryt- und Kalkwasser nehmen es ebenfalls, aber in weit geringerer Menge mit rother Farbe auf. Wird die wässerige ammoniakalische Lösung eingedampft, so geht alles Ammoniak fort, und es bleibt ein brauner amorpher, dem Schellak sehr ähnlicher Körper zurück. — Werden die alkoholischen Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure neutralisirt, so fällt die gelöste Verbindung in schön orangefarbenen amorphen Flocken nieder. Wenn die Fällung in der Wärme geschieht, so ballen die Flocken harzartig zusammen, und der Niederschlag erscheint dann je nach der Temperatur in verschiedenen Nuançen dunkler. Der auf einem Filter gesammelte und mit kaltem Wasser anhaltend ausgewaschene flockige Niederschlag bildet nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft eine lockere Masse von prächtigem Orangeroth, ähnlich dem gefällten Alizarin.

Der Körper schmilzt bei 80° C., bei stärkerem Erhitzen in einer Glasröhre wird er unter Ausgabe von Phenyloxydhydrat zerlegt. Die hierbei auftretenden Dämpfe riechen der schwefligen Säure täuschend ähnlich. Uebrigens ist keine Spur von Schwefel darin enthalten. — Auf dem Platinblech erhitzt hinterläfst er eine sehr grofse Menge schwer verbrennlicher Kohle.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

I. 0,394 Grm. mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 1,0775 Grm. Kohlensäure und 0,1825 Grm. Wasser.

II. 0,4715 Grm. gaben 1,293 Grm. Kohlensäure und 0,2206 Grm. Wasser.

III. 0,4405 Grm. gaben 1,2105 Grm. Kohlensäure und 0,2065 Grm. Wasser.

IV. 0,376 Grm. gaben 1,032 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung : $C_{10}H_4O_2$.

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	60	75,0	74,7	74,8	74,9	75,0
H_4	4	5,0	5,1	5,2	5,2	5,1
O_2	16	20,0	—	—	—	—
	80	100,0.				

Da jener Farbstoff mit den Basen keine beständigen Verbindungen von constanter Zusammensetzung eingeht, so war es unmöglich, sein Atomgewicht zu bestimmen. Wahrscheinlich ist dasselbe noch einmal so grofs, als jene Formel ausdrückt. Wäre er nach der Formel $C_{20}H_8O_4$ zusammengesetzt, so würde er zur Zusammensetzung des Alizarins $C_{20}H_6O_6$ in einfache Beziehung zu stellen sein, von diesem nämlich sich blofs durch den Mehrgehalt von zwei Atomen Wasserstoff und den Mindergehalt von zwei Atomen Sauerstoff unterscheiden. Doch haben beide wie es scheint in Wirklichkeit wenig mit einander gemein.

Die wässerige Lösung des Farbstoffs in Kalilauge wird durch Alaun und Zinnchlorür, auch durch Kalk- und Barytsalze nicht gefällt. Essigsaures Bleioxyd erzeugt damit einen schön rothen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung. — Durch Vermischen jener alkalischen Lösung mit Ferridcyankalium wird die rothe Farbe noch viel dunkler und intensiver, so dafs es bei verhältnifsmäfsig dünner Flüssigkeitsschicht einer grofsen Verdünnung mit Wasser bedarf, um sie durchscheinend zu machen. Salzsäure fällt hieraus einen dunkelbraunen, beim Erhitzen harzartig schmelzenden Körper, dem Ansehen nach verschieden von der anfänglichen Substanz.

Der Farbstoff verliert seine orangerothe Farbe bei Behandlung mit Eisenfeile und Essigsäure vollständig. Aus der heifs filtrirten farblosen Lösung fällt beim Erkalten eine weifse Substanz in Flocken nieder, welche in Wasser unlöslich ist, in Alkalien sich farblos löst und durch Säuren daraus wieder mit weifser Farbe gefällt wird. Die alkalische Lösung färbt

sich an der Luft allmälig roth. Beim Vermischen mit Ferridcyankalium wird sie sofort intensiv roth.

Die wässerige alkalische Lösung des Farbstoffs wird auch durch Behandeln mit Natriumamalgam entfärbt, gewinnt aber später an der Luft die frühere rothe Farbe wieder.

Sehr bemerkenswerth ist die aufserordentliche Beständigkeit des Körpers in Verbindung mit Alkali. Die alkalische Lösung läfst sich auch bei überschüssigem Kali nicht nur zur Trockne eindampfen, sondern sogar bis zum Schmelzen des Kalihydrats und darüber hinaus erhitzen, ohne sich erheblich zu verändern.

Die beschriebene Verbindung scheint der Rosolsäure von Runge nahe verwandt zu sein, wenn nicht beide gar identisch sind. Versuche, sie in der Färberei anwendbar zu machen, haben bislang kein erwünschtes Resultat gegeben.

2. *Darstellung des Oxaläthers.*

Die ergiebigste Darstellungsmethode des Oxaläthers, welche nach unseren Erfahrungen der von Chancel gegebenen Vorschrift weit vorzuziehen sein dürfte, ist nach den von Dr. Kalle darüber angestellten Versuchen folgende: 180 Grm. entwässerte (bei 100° C. getrocknete) Oxalsäure werden mit 100 Grm. saurem schwefelsaurem Kali innig gemengt und in einer tubulirten Retorte auf 150 bis 180° C. erhitzt. Man läfst alsdann durch den Tubulus eine Mischung von 250 Grm. 95grädigen oder noch besser absoluten Alkohols und 25 Grm. concentrirter Schwefelsäure nach und nach in kleinen Portionen einfliefsen. Die im Kühlapparate condensirte erste Portion des Destillats gieſst man zweckmäfsig zu jener Mischung zurück und führt dann die Destillation in obiger Weise langsam zu Ende, wobei Sorge zu tragen ist, dafs die Temperatur nicht unter 150° C. herabsinkt.

Das gesammte Destillat wird wiederholt mit Wasser geschüttelt, der so gereinigte Oxaläther über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Die Ausbeute an reinem Oxaläther beträgt gegen 70 pC. der aus der angewandten Oxalsäure berechneten Menge. Aus den Waschwassern erhält man durch Zusatz von Ammoniak noch ziemlich viel Oxamid.

3. *Ueberführung der Dicarbonsäuren in die zugehörenden Monocarbonsäuren.*

Gleich wie die meisten der dreibasischen Tricarbonsäuren sich beim Erhitzen in Kohlensäure und die zugehörenden zweibasischen Dicarbonsäuren, z. B. die Citraconsäure in Kohlensäure und Aconitsäure, und die Mekonsäure in Kohlensäure und Komensäure spalten, so läfst sich erwarten, dafs auch die Dicarbonsäuren durch weitergehenden Zersetzungsprocefs unter zu ermittelnden günstigen Umständen in Kohlensäure und die zugehörigen Monocarbonsäuren zerfallen. So würden, wie ausführlicher in meinem Lehrbuch der organ. Chemie II, 386 erörtert ist, die Bernsteinsäure in Propionsäure und die Sebacinsäure in Pelargonsäure sich umwandeln lassen müssen :

$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right],\ O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} = \underbrace{HO\,.\,(C_4H_5)[C_2O_2],\ O}_{\text{Propionsäure}} + C_2O_4$$

$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_{16}H_{16})''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right],\ O_2}_{\text{Sebacinsäure}} = \underbrace{HO\,.\,(C_{16}H_{17})[C_2O_2],\ O}_{\text{Pelargonsäure.}} + C_2O_4$$

Herr Koch hat es übernommen, diese Frage experimentell zu behandeln, und es ist ihm nach vielen Versuchen gelungen, aus der Bernsteinsäure durch Erhitzen mit Kalkhydrat wirklich reine Propionsäure darzustellen. Indessen ist die Ausbeute verhältnifsmäfsig gering, weil die Temperatur, wobei die Bernsteinsäure diese Zersetzung erfährt, derjenigen

sehr nahe liegt, wobei die Propionsäure selbst weiter zerlegt wird. Bei etwas zu starkem Erhitzen mit Kalkhydrat geht die Propionsäure nämlich leicht in Essigsäure und später in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff über. Wird Bernsteinsäure mit überschüssigem Kalihydrat in einer Silberschale so stark erhitzt, bis kleine Bläschen von einem entzündlichen Gas auftreten, und die Masse dann rasch abgekühlt, so enthält dieselbe eine beträchtliche Menge von essigsaurem Kali.

Aus jenem Grunde hat Koch aus der Sebacinsäure durch Erhitzen mit Kalkhydrat bis jetzt auch nicht die Pelargonsäure, sondern die ebenfalls um zwei Atome Kohlenstoff und Wasserstoff ärmere, beständigere Oenanthylsäure erhalten. Vielleicht gelingt es noch, durch bessere Regelung der Temperatur auch das primäre Zersetzungsproduct, die Pelargonsäure, zu gewinnen. — Ausführlichere Mittheilungen darüber nebst den analytischen Belegen wird Koch später geben.

Es möge bei dieser Gelegenheit noch eines Versuches Erwähnung geschehen, welchen Koch in der Voraussetzung anstellte, dafs die Ricinelaïdinsäure beim Erhitzen mit Natronhydrat andere Producte liefern möchte, als die Ricinusölsäure. Er fand jedoch, dafs die Zersetzungsproducte beider Säuren identisch sind, ein Umstand, welcher für die dereinstige Erörterung der Frage nach ihrer chemischen Constitution nicht unwichtig ist.

4. *Reduction der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff im status nascens.*

Es ist allgemein bekannt, dafs die schweflige Säure durch den mittelst Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelten Wasserstoff im status nascens zu Schwefel und Schwefelwasserstoff reducirt wird. Weniger bekannt scheint es zu sein und habe ich nirgends eine Angabe darüber ge-

funden, dafs auch die Schwefelsäure unter Umständen eine gleiche Reduction erfährt.

Schon vor mehreren Jahren machte ich wiederholt die Beobachtung, dafs aus Zink und Schwefelsäure dargestellter Wasserstoff aufserordentlich stark nach Schwefelwasserstoff roch und Bleipapier sofort schwärzte. Ich war anfangs der Meinung, diese Schwefelwasserstoffbildung rühre von einem Gehalt der Schwefelsäure an schwefliger Säure her, aber ich überzeugte mich bald, dafs auch chemisch reine Schwefelsäure Schwefelwasserstoff und sogar fast in noch gröfserer Menge als die gewöhnliche käufliche Säure erzeugt. Bei allen diesen Versuchen wurde die concentrirte Schwefelsäure durch ein Trichterrohr in die das Zink und Wasser enthaltende Wulf'sche Flasche eingebracht.

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs unter diesen Umständen die Schwefelsäure selbst wirklich zu Schwefelwasserstoff reducirt wird. Man erhält dieses Gas, wie ich gefunden habe, in desto gröfserer Quantität dem Wasserstoff beigemengt, je heifser die den Wasserstoff entwickelnde Flüssigkeit ist und in je concentrirterem Zustande die Schwefelsäure mit dem Zink in Berührung kommt.

Wenn man die Schwefelsäure vor dem Einbringen mit etwa dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, so ist das entwickelte Wasserstoffgas absolut frei von Schwefelwasserstoff. Läfst man aber hernach concentrirte Säure einfliefsen, so hat man augenblicklich wieder den deutlichen Schwefelwasserstoffgeruch.

Diese Eigenschaft der concentrirten Schwefelsäure verdient Beachtung, wenn es sich um Darstellung von reinem Wasserstoff handelt, ganz besonders auch bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen auf Arsenik. Wollte man im Marsh'schen Apparate den Wasserstoff durch Eingiefsen von concentrirter Schwefelsäure entwickeln, oder gar un-

mittelbar nach dem Einbringen der auf Arsenik zu prüfenden Flüssigkeit Schwefelsäurehydrat nachgiefsen, so würde durch den sofort entstehenden Schwefelwasserstoff unfehlbar ein grofser Theil der arsenigen Säure, bei sehr kleinen Quantitäten vielleicht die ganze Menge, in Schwefelarsenik verwandelt werden und sich dadurch der Nachweisung entziehen. Es ist defshalb bei Anstellung der Arsenprobe mit dem Marsh'schen Apparate, wie überhaupt zur Darstellung von reinem resp. schwefelfreiem Wasserstoff nothwendig, mit Wasser verdünnte Schwefelsäure anzuwenden.

5. *Bildung von Salpetersäure beim Verbrennen von Wasserstoff in stickstoffhaltigem Sauerstoff.*

Die schon früher wahrgenommene Entstehung von Salpetersäure *) beim Verpuffen von Knallgas mit atmosphärischer Luft im Eudiometer, habe ich neuerdings wieder unter etwas veränderten Verhältnissen beobachtet. Läfst man in einem aufrecht stehenden, mit Sauerstoff gefüllten offenen Kolben Wasserstoff verbrennen, so sieht man nach kurzer Zeit, sobald von der eindringenden Luft eine gewisse Menge dem Sauerstoff sich beigemischt hat, den Kolben sich mit röthlichgelbem Gas füllen, welches nach salpetriger Säure riecht, und das im Kolben sich ansammelnde Wasser reagirt stark sauer von aufgelöster Salpetersäure.

Wenn durch Versuche die für diese Bildungsweise der Salpetersäure günstigsten Bedingungen ermittelt und ein Verfahren entdeckt sein wird, den Sauerstoff im Grofsen mit geringen Kosten zu bereiten, so läfst sich auf jenes Verhalten vielleicht eine vortheilhafte Methode zur Erzeugung von Salpeter gründen.

H. Kolbe.

*) Diese Annalen LIX, 208.

Ueber das Benzil;

von *N. Zinin* *).

Das Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ wandelt sich bekanntlich unter dem Einflusse oxydirender Substanzen leicht zu Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ um. Auch die umgekehrte Umwandlung läfst sich, rein und ohne Bildung von Nebenproducten, leicht bewirken. Wird 1 Th. Benzil in 6 Th. Essigsäure von 1,065 spec. Gew. gelöst mit 1 bis 2 Th. Eisen gekocht, so tritt Ausscheidung feiner weifser Nadeln von Benzoïn ein; kocht man so lange, bis die Flüssigkeit durch die sich ausscheidenden Nadeln beinahe gesteht, gieſst die breiartige Masse von dem rückständigen Eisen ab, wascht nach dem Erkalten das Ausgeschiedene mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um, so erhält man ganz reines Benzoïn. Benzoïn bildet sich auch, wenn zu einer warmen alkoholischen Lösung von Benzil fein gekörntes Zink und dann in kleinen Portionen starke Salzsäure gesetzt wird.

Während in dem Benzoïn Wasserstoff enthalten ist, welcher durch Säureradicale vertreten werden kann **), scheint in dem Benzil solcher vertretbarer Wasserstoff nicht mehr enthalten zu sein. Bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor wird im Benzil nicht Wasserstoff sondern direct Sauerstoff substituirt. Die Reaction erfolgt glatt entsprechend der Gleichung:

$$C_{14}H_{10}O_2 + PCl_5 = C_{14}H_{10}OCl_2 + PCl_3O.$$

Bei dem Erhitzen von Benzil mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Fünffach-Chlorphosphor bis zum Schmelzen

*) Im Ausz. aus d. Bull. de l'Académie des sciences de St.-Pétersbourg III, 68.

**) Diese Annalen CIV, 116.

des Benzils begann die Reaction unter Bildung von Phosphoroxychlorid, aber ohne dafs Chlorwasserstoff auftrat; es entstand eine gelbliche Flüssigkeit, die nach dem Austreiben alles Phosphoroxychlorids und nach dem Auswaschen zuerst mit heifsem und dann mit kaltem Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Letzteres Product wird von Zinin als *Chlorbenzil* bezeichnet. 16 Grm. Benzil gaben mit 17 Grm. Fünffach-Chlorphosphor behandelt 20 Grm. Chlorbenzil; die sich theoretisch berechnende Menge ist 20,19 Grm.

Das Chlorbenzil löst sich leicht in Aether und bildet bei langsamer Ausscheidung aus dieser Lösung kurze dicke farblose rhombische Prismen, bei der Ausscheidung durch Erkalten der in der Wärme gesättigten Lösung feine rhombische Tafeln. In Alkohol ist es schwieriger löslich als in Aether; in Wasser ist es unlöslich. Es schmilzt bei 71° und beginnt bei etwa 65° in grofsen blattartigen rhombischen Tafeln zu krystallisiren; über den Schmelzpunkt erhitzt, oder unter Wasser oder Alkohol geschmolzen, bleibt es auch bei niedrigerer Temperatur noch flüssig. Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $C_{14}H_{10}OCl_2$:

	berechnet		gefunden
C_{14}	168	63,39	63,14
H_{10}	10	3,77	3,90
O	16	6,05	—
Cl_2	71	26,79	26,78 26,70
	265	100,00.	

Bei der Destillation zersetzt sich das Chlorbenzil und man erhält ein flüssiges Product, welches unter Anderem auch Chlorbenzoyl enthält. In starker Salpetersäure löst es sich ziemlich leicht unter Erwärmung; bei dem Kochen dieser Lösung oder besser des Chlorbenzils mit nicht zu starker Salpetersäure entwickeln sich viel rothe Dämpfe, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich reines Benzil aus. (4 Grm.

Chlorbenzil gaben 3,150 Grm. Benzil; die theoretisch sich berechnende Menge ist 3,169 Grm.) Eine alkoholische Auflösung von salpetersaurem Silber bringt unter Ausscheidung von Chlorsilber dieselbe Wirkung hervor, aber langsamer und nur bei anhaltendem Kochen; andere Silbersalze sowie eine alkoholische Lösung von essigsaurem Bleioxyd scheinen bei der Siedehitze des Alkohols nicht einzuwirken. Durch Aetzkali wird das Chlorbenzil bei Anwendung alkoholischer Lösungen in der Kälte langsam, rascher und vollständiger beim Erhitzen, unter Bildung von benzoësaurem Kali und von Benzoylwasserstoff zersetzt, entsprechend der Gleichung:

$$C_{14}H_{10}O_2Cl_2 + 3\,KHO = C_7H_6O + C_7H_5KO_2 + 2\,ClK + H_2O;$$

bei allzulangem Kochen mit überschüssigem Kali wird der Benzoylwasserstoff weiter zersetzt. Wässeriges Ammoniak wirkt auf Chlorbenzil nicht ein; die Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks scheint sehr complicirt zu sein und geht nicht leicht vor sich.

Ueber die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen;

von *Demselben* *).

Am 16. November des vorigen Jahres hatte ich die Ehre, der Petersburger Academie eine Arbeit über das Benzil vorzulegen **), welche in dem am 31. December ausgegebenen Bulletin erschienen und daraus in Nr. 12 des Chemischen

*) Aus dem Bulletin der Petersburger Academie mitgetheilt.

**) Vgl. den vorhergehenden Aufsatz. *D. R.*

Centralblattes vom 13. März abgedruckt ist; in ihr wird die directe Einführung von Wasserstoff in organische Körper bei der Umwandlung des Benzils in Benzoïn durch Hülfe von Chlorwasserstoffsäure und Zink als reine Reaction beschrieben. Weder die Idee noch das Factum einer solchen Einführung ist neu, denn z. B. die Verwandlung von Azobenzid in Benzidin und von Acetylen in ölbildendes Gas sind solche Reactionen. Jetzt nun lese ich in dem eben erhaltenen, am 3. April ausgegebenen Aprilhefte der Annalen der Chemie und Pharmacie, Seite 122, eine „briefliche Mittheilung" von Professor Kolbe, in welcher er anzeigt, dafs er seit Kurzem mit einer *neuen Versuchsreihe* beschäftigt sei, welche die *directe Einführung* von Wasserstoff in *wasserstoffarme* organische Verbindungen vermittelst Salzsäure und Natriumamalgams bezwecke. In dieser Mittheilung ist noch kein concreter Fall von einer directen Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen angeführt, es wird aber die Wirkung der Salzsäure und des Natriums auf Benzoësäure besprochen, und diefs nöthigt mich, der Academie eine noch unvollendete Arbeit über die Einführung von Wasserstoff in das aus Benzil durch dieselbe Reaction gebildete Benzoïn, sowie auch über die Einwirkung von Salzsäure und Zink auf das Bittermandelöl vorzulegen.

In jener meiner Arbeit ist angeführt, dafs bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Zink auf eine alkoholische Benzillösung Benzoïn herauskrystallisirt, *wenn die Reaction nicht zu weit geführt worden war;* läfst man aber die Reaction weiter gehen, also auch auf das gebildete Benzoïn sich erstrecken, so verwandelt sich das letztere in eine neue Substanz. Sehr leicht gelang mir diese Operation, wenn ich einer kochendheifsen Auflösung von 1 Thl. Benzoïn in ungefähr 3 bis 4 Thl. 75procentigen Alkohols 1 Thl. 85procentigen, mit salzsaurem Gase gesättigten Alkohols zu-

setzte und nun allmälig $^1/_2$ Thl. fein zertheiltes Zink eintrug. Wenn die dadurch hervorgerufene stürmische Reaction vorbei war, setzte ich noch $^1/_2$ Thl. des mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohols hinzu und kochte die Flüssigkeit bis zur Hälfte ein, gofs sie darauf von dem ungelöst gebliebenen Zink ab und vermischte sie mit Wasser, wodurch ein ölartiger Körper gefällt wurde, welcher bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper in reinem Zustande; die Ausbeute beträgt wenigstens eben so viel, als das angewendete Benzoïn. Der neue Körper kann in kleinen Quantitäten (ungefähr bis zu 8 Grm. auf einmal) überdestillirt werden, ohne dafs dabei eine erhebliche Quantität zersetzt wird, und man kann sich daher der Destillation zur Reinigung bedienen. In kochendem starkem Alkohol ist der Körper fast in jedem Verhältnifs löslich; in Aether ist er ebenfalls sehr leicht löslich, in Wasser aber unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt er in rhombischen Tafeln; bei 55° C. schmilzt er. In der Zusammensetzung unterscheidet er sich von Benzoïn durch einen gröfseren Wasserstoffgehalt; durch die Elementar-Analyse ist es aber ungemein schwierig, die Zahl der eingeführten Wasserstoffmolecüle auszumitteln, und ich mufs daher zur Untersuchung der Umwandlungsproducte meine Zuflucht nehmen. Bis jetzt habe ich gefunden, dafs durch die Einwirkung von Salpetersäure zwei Producte entstehen, ein weifser, in Wasser löslicher, blättrig-krystallinischer Körper, und ein in Wasser unlöslicher, aus Alkohol in feinen gelben Nadeln krystallisirender. Mit einem Ueberschusse von Brom behandelt giebt das hydrogenisirte Benzoïn einen krystallinischen Körper.

Löst man Bittermandelöl in mit salzsaurem Gase gesättigtem Alkohol, fügt Zink hinzu und kocht das Gemisch, nachdem die stürmische Reaction vorüber ist, so sondert sich auf dem Boden des Gefäfses ein schwerer ölartiger Körper

ab, welcher beim Erkalten fest wird und eine harzartige Beschaffenheit annimmt. In Alkohol ist er fast unlöslich, in Aether dagegen sehr leicht löslich, und aus dieser Lösung setzt sich beim freiwilligen Verdampfen ein Theil desselben in farblosen Krystallgruppen ab, deren einzelne Individuen dreikantig zugespitzt erscheinen; der Rest scheidet sich als ölartige Masse aus, in welcher mit der Zeit ebenfalls dieselben Krystalle entstehen. Diese Reaction ist demnach ganz ähnlich der von Hrn. Kolbe beschriebenen, allein mein Product enthielt nichts von der in wässeriger Kalilauge löslichen Substanz, welche den gröfsten Theil des von Hrn. Kolbe durch die Einwirkung von Natrium und Salzsäure auf Benzoësäure erhaltenen Productes ausmachte.

Ueber einige vom Aethylen sich ableitende Verbindungen;

nach *V. Sawitsch.*

Die Bromverbindung des gebromten Aethylens, $C_4H_3Br_3$, zersetzt sich nach Sawitsch*) bei der Behandlung in alkoholischer Lösung mit Natrium anders, als das Chloroform C_2HCl_3. Im letzteren Fall entsteht neben Chlornatrium die von Williamson und Kay**) schon früher durch Ein-

*) Bulletin de la société chimique, séance du 27 Avril 1860.

**) Diese Annalen XCII, 346. Zur Bestätigung von Wurtz' Ansicht (diese Annalen C, 119), dafs diese Substanz $C_{14}H_{16}O_6$ als der Triäthyl-Aether eines dem Glycerin homologen dreiatomigen Alkohols, nämlich als $\left.\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$ zu betrachten sei, versuchte

wirkung von Chloroform auf Natriumalkoholat erhaltene Verbindung $C_{14}H_{16}O_6$; im ersteren Falle entsteht neben Bromnatrium eine ziemlich flüchtige, an der Luft sich von selbst entzündende Flüssigkeit.

Wie Sawitsch später fand *), entsteht hierbei aus der Bromverbindung des gebromten Aethylens, $C_4H_3Br_3$, auch zweifach-gebromtes Aethylen $C_4H_2Br_2$, welches aus der resultirenden Flüssigkeit sich bei Zusatz von viel Wasser als schweres Oel abscheidet. Dieselbe Verbindung $C_4H_2Br_2$ wird auch erhalten durch Erhitzen von $C_4H_3Br_3$ mit festem Kalihydrat auf 100° (die hier erfolgende Einwirkung ist sehr heftig und von solcher Wärmeentwicklung begleitet, dafs die resultirende Flüssigkeit fast momentan überdestillirt), oder durch Behandeln von $C_4H_3Br_3$ mit alkoholischer Kalilösung und Versetzen der vom Bromkalium abdestillirten Flüssigkeit mit viel Wasser. Die Verbindung $C_4H_2Br_2$ liefs sich nicht ganz rein erhalten; sie war immer begleitet von einer Substanz, deren eigenthümlich riechende, die Augen heftig reizende Dämpfe an der Luft weifse Nebel bilden und in ammoniakalischer Kupferoxydullösung einen explosiven röthlichbraunen Niederschlag bilden. Das zweifach-gebromte Aethylen kann,

---

Sawitsch dieselbe durch Erhitzen mit krystallisirbarer Essigsäure (entsprechend der Gleichung *A*) oder mit wasserfreier Essigsäure (entsprechend *B*) in geschlossener Röhre auf 100° in den dreiatomigen Alkohol $\left.\begin{matrix}C_2H\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ oder den dreifach-essigsauren Aether $\left.\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_3O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6$ überzuführen:

A: $\left.\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$;

B: $\left.\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_3O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$.

Diese Versuche hatten indessen nicht den erwarteten Erfolg; es bildeten sich nur ameisensaures und essigsaures Aethyl.

*) Bull. de la soc. chim., séance du 26 Octobre 1860; ausführlicher in Zeitschr. f. Chemie u. Pharmacie 1861, 1.

wie die entsprechende Chlorverbindung, in eine isomere feste Substanz übergehen. Es scheint zu dieser Umwandlung die, wenn auch nur kurz andauernde, Berührung mit Luft nothwendig zu sein. Es scheidet sich dann aus der vorher klaren Flüssigkeit eine weifse Substanz ab, welche bei 14°,5 das spec. Gew. 3,053 und dieselbe Zusammensetzung, wie sie der Formel $C_4H_2Br_2$ entspricht, ergab :

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	12,9	12,3	12,8
Wasserstoff	1,1	1,4	1,3
Brom	86,0	86,1.	

Diese weifse Substanz ist unlöslich in Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether und in Schwefelkohlenstoff; sie scheint durch Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen zu werden; durch wässeriges Ammoniak wird sie in der Kälte langsam, rascher und vollständiger bei 100° unter Bildung von Bromammonium und Ausscheidung kohliger Substanz zersetzt; Kali wirkt ähnlich, aber langsamer als Ammoniak; beim Erhitzen der weifsen Substanz auf Platinblech verkohlt sie unter Ausscheidung von Bromwasserstoff und verschwindet dann vollständig.

Die oben erwähnte Substanz, welche mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung einen explosiven Niederschlag bildet, schien Berthelot's Acetylen*) zu sein. Sawitsch wurde dadurch zu der Untersuchung geführt, wie aus Aethylen oder einem Bromsubstitutionsproduct desselben Acetylen C_4H_2 entstehen kann.**) Acetylen kann sich bei Einwirkung überschüssiger alkoholischer Kalilösung auf Bromäthylen $C_4H_4Br_2$ bilden, indem das zuerst entstehende einfach-gebromte

*) Diese Annalen CXVI, 116.

**) Compt. rend. LII, 157.

Aethylen C_4H_3Br noch HBr abgiebt. Acetylen bildet sich auch bei einstündigem Erhitzen von einfach-gebromtem Aethylen C_4H_3Br mit der Natriumverbindung des Amylalkohols, $C_{10}H_{11}NaO_2$, in geschlossenem starkem Gefäfse auf 100°; der Inhalt des Gefäfses verflüssigte sich in Folge der Bildung von Amylalkohol, und Bromnatrium schied sich ab; beim Oeffnen des, vorher mittelst einer Kältemischung abgekühlten Gefäfses entwich in reichlicher Menge ein Gas, welches mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen rothen Niederschlag gab; das aus diesem Niederschlage mittelst Salzsäure abgeschiedene Gas war nach seinen Eigenschaften und der eudiometrischen Prüfung Acetylen. Die Bildung des letzteren aus einfach-gebromtem Aethylen erfolgte hier entsprechend der Gleichung:

$$C_4H_3Br + C_{10}H_{11}NaO_2 = C_4H_2 + NaBr + C_{10}H_{12}O_2.$$

Umwandlung des einfach-gebromten Propylens C_6H_5Br zu Allylen C_6H_4; nach *V. Sawitsch.**)

Wie durch die Einwirkung der Natriumverbindungen von Alkoholen auf das einfach-gebromte Aethylen C_4H_3Br Acetylen C_4H_2 entsteht, so durch Einwirkung jener Verbindungen auf einfach-gebromtes Propylen C_6H_5Br ein als *Allylen* bezeichneter Kohlenwasserstoff C_6H_4. Die Darstellung des letzteren wurde in ganz entsprechender Weise, wie nach dem vorher-

*) Compt. rend. LII, 399.

gehenden Aufsatz die des Acetylens, nur unter Anwendung der Natriumverbindung des Aethylalkohols zur Zersetzung des einfach-gebromten Propylens, ausgeführt. Bei dem Oeffnen des, vorher mittelst einer Kältemischung abgekühlten, Glaskolbens, in welchem die Einwirkung vor sich gegangen war, entwickelte sich eine beträchtliche Menge eines Gases, welches wiederholt durch ammoniakalische Kupferoxydullösung geleitet wurde. Hier bildete sich ein voluminöser zeisiggelber, beim Erhitzen mit röthlicher Flamme abbrennender, in Brom geworfen unter Zischen und rother Feuererscheinung sich zersetzender, mit concentrirten Säuren schon in der Kälte, mit verdünnten Säuren und namentlich mit Salzsäure beim Erwärmen ein Gas entwickelnder Niederschlag. Auf die letztere Art wurde das Allylen im reinen Zustande gewonnen. Es ist farblos, riecht stark und unangenehm, doch weniger als das Acetylen. Es brennt mit heller, stark rufsender Flamme. Es giebt mit Quecksilberoxydulsalzen einen dunkelgrauen, mit Silbersalzen einen weifsen Niederschlag; der erste zersetzt sich beim Erhitzen ohne Detonation, der zweite mit Explosion und röthlicher Flamme. Die eudiometrische Analyse ergab für 1 Vol. des Gases :

	gefunden	berechnet
Contraction bei der Verbrennung :	2,04 Vol.	2
Erzeugte Kohlensäure :	3,00 Vol.	3
Verzehrter Sauerstoff :	4,05 Vol.	4

Für eine Bestimmung des spec. Gewichtes des Gases reichte die Menge des letzteren nicht aus. — Bei dem Einleiten des Gases in Brom entsteht eine farblose, an Dreifach-Bromallyl erinnernd riechende Bromverbindung.

Einwirkung von Chloral auf Natriumalkoholat;

von *Aug. Kekulé.*

Vor einiger Zeit habe ich die Vorstellung, welche man sich gewöhnlich über den Vorgang bei chemischen Reactionen machte (doppelter Austausch), durch eine allgemeinere ersetzt. *) Ich hatte damals einige Zersetzungen aufgeführt, die nicht wohl als doppelter Austausch betrachtet werden können. Ich hatte unter anderem gezeigt, dafs eine grofse Anzahl von Metamorphosen der fetten Säuren und ihrer Abkömmlinge ausgedrückt werden können durch das allgemeine Schema:

$$\frac{C_nH_{2n+1}}{\begin{matrix}C\Theta\\H\end{matrix}}\Big|[\Theta] \qquad \frac{R}{M}\Big|\Theta.$$

Ist $n = 1$ und $R = H$, so hat man die Bildung von Methylwasserstoff bei Erhitzen eines essigsauren Salzes mit Kalihydrat. Bei Bildung der Acetone und der gemischten Acetone ist R das Radical einer fetten Säure; die Bildung der Aldehyde, bei Destillation von ameisensaurem Salz mit dem Salz einer fetten Säure, ist derjenige specielle Fall der Acetonbildung, für welchen $n = 0$ ist. Bei Einwirkung von Chloral oder Trichloressigsäure auf Kali entsteht Chloroform; in beiden Fällen ist $n = 1$, H durch Chlor vertreten und $R = H$; für den Fall des Chlorals ist der eingeklammerte Sauerstoff $[\Theta]$ nicht vorhanden u. s. w. In diesem Falle, wenn $[\Theta]$ nicht vorhanden ist, entsteht dabei ameisensaures Salz, während sonst (wenn $[\Theta]$ vorhanden) kohlensaures Salz gebildet wird.

*) Diese Annalen CVI, 140.

Ich hatte bei der Gelegenheit mitgetheilt, dafs bei Einwirkung von Salpetersäure ($R = N\Theta_2$) auf Chloral Chlorpikrin erhalten wird, nach dem Schema :

$$\left.\begin{array}{l|l} \Theta Cl_3 & N\Theta_2 \\ \Theta\Theta & H \\ H & \end{array}\right\} \Theta.$$

Ich hatte damals schon diesen Versuch in der Weise umgeändert, dafs ich statt Kalihydrat oder Salpetersäure Alkoholnatrium auf Chloral einwirken liefs; ich gab mich der Hoffnung hin, so äthylirtes Chloroform, d. h. die Substanz $C_3H_5Cl_3$ zu erhalten, die nach dem Schema :

$$\left.\begin{array}{l|l} \Theta Cl_3 & C_2H_5 \\ \Theta\Theta & Na \\ H & \end{array}\right\} \Theta$$

hätte entstehen können. Dieser Versuch, den ich vor einiger Zeit wieder aufgenommen habe, gab nicht das gewünschte Resultat. Ich will nichts destoweniger das Resultat mittheilen, einerseits um andere Chemiker von Anstellung desselben Versuches abzuhalten, dann aber auch, weil die Zersetzung zwar in anderem Sinne, aber doch nach derselben allgemeinen Zersetzungsgleichung verläuft.

Bringt man Chloral mit einer alkoholischen Lösung von Alkoholnatrium zusammen, so findet starke Erwärmung statt und es entstehen als Hauptproducte : Chloroform und Ameisensäure-Aethyläther. Das Alkoholnatrium spielt demnach bei der Zersetzung nur eine untergeordnete Rolle, es dient als Vermittler der Reaction. Diese erfolgt nach dem Schema :

$$\left.\begin{array}{l|l} \Theta Cl_3 & H \\ \Theta\Theta & C_2H_5 \\ H & \end{array}\right\} \Theta.$$

Alkohol allein bringt diese Zersetzung nicht hervor, obgleich beim Mischen beider Körper starke Erhitzung stattfindet; alkoholische Kalilösung wirkt nahezu wie die Lösung des Alkoholnatriums. Stets wird neben den Hauptproducten

noch etwas Chlornatrium, ameisensaures Natron, Aethyläther und eine geringe Menge einer höher siedenden Flüssigkeit erhalten, die wahrscheinlich Triäthylformoglycerin (Kay's dreibasischer Ameisensäureäther) ist.

Aus dem Product kann entweder direct, oder nach vorhergegangener Destillation, durch Wasser eine farblose Flüssigkeit gefällt werden, die wie Chloroform riecht und trotz wiederholtem Waschen und Trocknen über Chlorcalcium bei 61 bis 62° siedet.

Ich habe mich längere Zeit mit vergeblichen Reinigungsversuchen und mit nicht übereinstimmenden Analysen des so erhaltenen Körpers abgeplagt, bis ich fand, dafs er ein Gemenge von Chloroform und Ameisenäther war. Auffallender Weise gaben die Analysen des Productes von zwei Darstellungen dieselben Resultate und diese Resultate stimmen fast vollständig mit einer ziemlich einfachen Formel :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_2	36	18,18	18,48	18,48	18,59
H_4	4	2,02	2,25	2,48	2,38
Cl_4	142	71,72	71,67	71,99	72,06
O	16	8,08	—	—	—

Ich führe diese Zahlen an, um darauf hinzuweisen, dafs die Elementaranalyse allein, selbst bei Körpern von anscheinend constantem Siedepunkt, Nichts beweist.

Setzt man zu diesem Product Schwefelsäure, so scheidet sich das Chloroform aus, während der Ameisenäther sich zersetzt, gerade wie es der reine Aether auch thut, in entweichendes Kohlenoxyd und in Aethylschwefelsäure.

Das so erhaltene Chloroform war :

Versuch :	C pC. = 10,17 ;	H pC. = 0,90 ;	Cl pC. = 89,34
Theorie :	10,05	0,8	89,1.

Der äthylschwefelsaure Baryt gab :

Versuch :	C pC. = 12,46 ;	H pC. = 2,75 ;	Ba pC. = 35,31
Theorie :	12,43	2,59	35,23.

Ueber die Zusammensetzung der Stannäthyle;

von *Demselben.*

Die von Löwig*) vor längerer Zeit beschriebenen Stannäthyle sind bekanntlich zum Theil bei den neueren Untersuchungen anderer Chemiker nicht wieder beobachtet worden und man hat defshalb ihre Existenz mehrfach in Zweifel gezogen.**) Diefs mag es entschuldigen, wenn ich im Folgenden eine Interpretation sämmtlicher Aethylverbindungen des Zinns mittheile, nach welcher selbst die complicirtesten und defshalb für unwahrscheinlich gehaltenen Zinnbasen Löwig's durch die chemische Natur des Zinns eine einfache Deutung erhalten. Diese Anschauung bietet aufserdem den Vortheil, dafs sie bis zu einem gewisen Grade wenigstens zeigt, warum die Löwig'schen Basen bei den nach modificirten Methoden angestellten neueren Versuchen nicht wieder erhalten worden sind, und weil sie gleichzeitig die Wege andeutet, auf welchen sie vielleicht erhalten werden können.

Ich würde es unter anderen Umständen vorgezogen haben, diese Ansicht vor der Veröffentlichung durch Experimente zu prüfen; da ich indessen weifs, dafs Herr Professor Löwig selbst den Gegenstand wieder aufgenommen hat, so habe ich es für ungeeignet gehalten, meinerseits in dieser Richtung Versuche anzustellen.

Das Zinn, als vieratomiges Element (Sn = 118), bildet die folgenden Aethylverbindungen, die alle als Zinnjodid be-

*) Diese Annalen LXXXIV, 308.

**) vgl. z. B.: Strecker, diese Annalen CV, 310; Gerhardt, Traité II, 382; Wurtz, Répertoire 1861, 62.

trachtet werden können, in welchem Jod durch Aethyl vertreten ist :

SnJ_4	$= SnJJJJ$	Zinnjodid
$SnAe_3J$	$= Sn(C_2H_5)JJJ$	Stannmonäthyljodid (unbekannt)
$SnAe_2J_2$	$= Sn(C_2H_5)(C_2H_5)JJ$	Stanndiäthyljodid (gewöhnlich: Stannäthyljodid)
$SnAeJ_3$	$= Sn(C_2H_5)(C_2H_5)(C_2H_5)J$	Stanntriäthyljodid (Stannsesquiäthyljodid)
$SnAe_4$	$= Sn(C_2H_5)(C_2H_5)(C_2H_5)(C_2H_5)$	Stannteträthyl (Stanndiäthyl)

Die letzte ist der neutrale Aether des Zinns; die beiden anderen verhalten sich wie Jodide von Radicalen, deren Basicität ausgedrückt ist durch die Anzahl der Jodatome. Dieselben Verbindungen können andererseits als Stannteträthyl betrachtet werden, in welchem Aethyl durch Jod ersetzt ist.

Die Radicale von 2 und 3 sind isolirbar. Sie haben als isolirte Molecüle eine verdoppelte Molecularformel. Man hat also bis dahin drei isolirte Stannäthyle :

1) *Stannteträthyl*	2) *Stanntriäthyl*	3) *Stanndiäthyl*
$SnAe_4$	Sn_2Ae_6	Sn_2Ae_4.

Gerade so, wie durch Vertretung des Aethyls im Stannteträthyl die Jodide des Stanntriäthyls und des Stanndiäthyls erhalten werden, so entstehen, wenn Jod das Aethyl im Stanntriäthyl und Stanndiäthyl ersetzt, neue Jodide. Man hat demnach zwei neben der Normalreihe herlaufende Reihen, deren Anfangsglieder die isolirten Radicale der Jodide der Normalreihe sind.

1)	$SnAe_4$	2)	Sn_2Ae_6	3)	Sn_2Ae_4
2)	$SnAe_3J$	2 a)	Sn_2Ae_5J	3 a)	Sn_2Ae_3J
3)	$SnAe_2J_2$	2 b)	$Sn_2Ae_4J_2$.		

Von diesen ist nun :

2 a : Sn_2Ae_5J	$=$ alt Sn_4Ae_5J	Löwig's Aethstannäthyljodid
2 b : $Sn_2Ae_4J_2$	$=$ alt $Sn_4Ae_4J_2 = Sn_2Ae_3J$	Löwig's Methylenstannäthyljodid
3 a : Sn_2Ae_3J	$=$ alt Sn_4Ae_3J	Löwig's Acetstannäthyljodid.

Wenn die Radicale dieser Jodide in isolirtem Zustande existiren, wie dieſs Löwig für das Aethstannäthyl beobachtet hat, so haben sie eine verdoppelte Molecularformel. Man hat:

4) Sn_4Ae_{10} (Aethstannäthyl.)

In diesem kann wieder Aethyl durch Jod ersetzt werden, man erhält so :

4a : $Sn_4Ae_8J_2$ = alt : $Sn_8Ae_8J_2 = Sn_4Ae_4J$ Löwig's Elaylstannäthyljodid.

Die Zinnäthyle lassen sich demnach, wenn man annimmt, dafs alle von Löwig beschriebenen Verbindungen wirklich existiren, in folgender Weise zusammenstellen :

1)	$SnAe_4$	2)	Sn_2Ae_6	3)	Sn_2Ae_4	4)	Sn_4Ae_{10}
2)	$SnAe_3J$	2 a)	Sn_2Ae_5J	3 a)	Sn_2Ae_3J		—
3)	$SnAe_2J_2$	2 b)	$Sn_2Ae_4J_2$		—	4 a)	$Sn_4Ae_8J_2$.

Man sieht, dafs das Aethstannäthyljodid und das Methylenstannäthyljodid zum isolirten Stanntriäthyl genau in derselben Beziehung stehen, wie das Stanntriäthyljodid und das Stanndiäthyljodid zum Stannteträthyl. Das Acetstannäthyljodid verhält sich zum isolirten Stanndiäthyl wie das Stanntriäthyljodid zum Stannteträthyl. Das Elaylstannäthyljodid leitet sich aus dem isolirten Aethstannäthyl in derselben Weise ab, wie das Stanndiäthyljodid aus dem Stannteträthyl.

Dafs diese Beziehungen nicht einfach Formelspielereien sind, zeigt unter anderem die von Frankland gemachte Beobachtung *), dafs bei Einwirkung von Jod auf Stanndimethyldiäthyl das Methylenstannäthyljodid (Joddistannäthyl, Frankland) gebildet wird.

Die Bildung der Jodide der complicirteren Zinnäthyle erscheint also möglich, einmal durch Einwirkung von Jod auf die isolirten Radicale; die Möglichkeit einer anderen Bildung ist ausgedrückt durch die folgenden Gleichungen :

*) Diese Annalen CXI, 53

$$Sn_2Ae_4 + AeJ = Sn_2Ae_5J$$
$$Sn_2Ae_3J + AeJ = Sn_2Ae_4J_2$$
$$Sn_2Ae_4 + 2\,SnAe_3J = 2\,Sn_2Ae_5J$$
$$Sn_2Ae_4 + 2\,SnAe_2J_2 = 2\,Sn_2Ae_4J_2$$
$$Sn_2Ae_4 + Sn_2Ae_4J_2 = Sn_4Ae_8J_2.$$

Andererseits zeigen die Gleichungen :

$$Sn_2Ae_5J + AeJ = 2\,SnAe_3J$$
$$Sn_2Ae_4J_2 + AeJ = SnAe_3J + SnAe_2J_2$$
$$Sn_4Ae_8J_2 + AeJ = Sn_2Ae_4J_2 + Sn_2Ae_5J,$$

dafs die Jodide der complicirteren Stannäthyle bei Einwirkung von Jodäthyl in die Jodide einfacherer Zinnbasen zerfallen können, und daraus erklärt sich vielleicht, warum bei neueren Versuchen, bei welchen das Product der ersten Einwirkung längere Zeit mit überschüssigem Jodäthyl erhitzt wurde, nur die einfacheren Zinnbasen erhalten wurden.

Ich kann mich nicht enthalten, bei der Gelegenheit die Aufmerksamkeit der Chemiker von Neuem auf die Analogie hinzulenken, welche diese Zinnverbindungen mit einzelnen Kohlenstoffverbindungen zeigen; eine Analogie, die bekanntlich Löwig schon zu der von ihm gebrauchten Nomenklatur veranlafste und die, wie mir scheint, an Interesse gewonnen hat, seitdem das Zinn und der Kohlenstoff als vieratomig erkannt worden sind.

Ueber das Zustandekommen der thierischen Bewegung;

von *Carl Voit.* *)

In dem lebenden Körper des Thiers zersetzen sich unter der Mitwirkung des Sauerstoffs fortwährend die Bestandtheile

*) Mittheilung aus dessen Buch : „Ueber den Einfluſs des Kochsalzes, des Kaffee's und der Muskelbewegungen auf den Stoffwechsel“ ; München 1860.

desselben nach Gesetzen, welche Prof. Bischoff und ich durch Experimente festgestellt haben. Bei diesem Vorgang geht, wie man sich für gewöhnlich ausdrückt, die in diesen Bestandtheilen vorhandene Spannkraft in lebendige Kraft über, wodurch eine Reihe nach Aufsen bemerkbarer Wirkungen auftreten, von denen uns bis jetzt vorzüglich drei, nämlich Wärme, Electricität und mechanische Bewegungen, bekannt sind.

Wenn daher am Körper eine starke Wärmeentwickelung stattfindet, so schliefst man mit Recht auf eine gröfsere Menge verbrannter Stoffe zurück. Die gleiche Voraussetzung macht man für einen Organismus, der mächtige mechanische Leistungen ausführt; denn da zum Zustandekommen derselben jedenfalls vorher Stoff zerstört worden sein mufs, so verstand es sich nach den bisherigen Anschauungen von selbst, dafs darnach die Producte eines verstärkten Umsatzes wahrgenommen würden, zudem die körperlichen Anstrengungen zum Theil unserer Willkür unterworfen sind.

Mit dieser vorgefafsten Meinung behaftet, versuchte ich zu bestimmen, wieviel mehr Eiweifs zur Hervorbringung einer Leistung von bekannter Gröfse verbraucht wird; ich wollte damit den Einflufs der Nerven auf den Stoffwechsel kennen lernen und die Menge der bei der Arbeit mehr einzuführenden Nahrung festsetzen. Ich experimentirte, aus Gründen, welche in meinem Buche nachzusehen sind, an einem grofsen Hunde, den ich so sehr in meiner Gewalt habe, dafs ich im Stande bin, vorher die Harnstoffmenge anzugeben, die bei der verschiedensten Nahrung zum Vorschein kommen wird. Derselbe mufste während einer gewissen Zeit in einem grofsen Tretrade laufen, in welchem er in die Höhe stieg und dem er dadurch eine bestimmte Geschwindigkeit ertheilte, wobei er in 24 Stunden wenigstens 150000 Kilogrammeter Arbeit verrichtete. Trotzdem fand ich in diesem Falle zu meinem gröfsten Erstaunen keine irgend erhebliche Vermehrung

der Harnstoffausscheidung als Anzeichen eines stärkeren Eiweifsumsatzes.

Der Eiweifsumsatz richtet sich nach meinen Beobachtungen auch hier nach der Menge des vorhandenen Eiweifses (und Fetts) und der des eingeathmeten Sauerstoffs. Weil nun beim Hungern ohne Laufen alles für jeden Zeitabschnitt disponible Eiweifs verbrennt, so verbindet sich der während des Laufens mehr aufgenommene Sauerstoff mit Fett, daher der Eiweifsverbrauch der gleiche bleibt. Reicht man aber bei körperlicher Unthätigkeit viel Nahrung, so ist der Zerstörung des Eiweifses und Fetts durch den endlich eintretenden Mangel an Sauerstoff eine Grenze gesteckt; wird daher bei der Arbeit in Folge der rascheren Athemzüge mehr Sauerstoff inspirirt, so kann etwas mehr Eiweifs und Fett der Verbrennung anheimfallen.

Das dadurch hervorgerufene Plus der Eiweifszerstörung ist jedoch unter allen Umständen so aufserordentlich gering, dafs damit unmöglich die bedeutende Arbeit ausgeführt werden konnte; nur die Fettoxydation wird bei der Inanition in ansehnlicherem Mafse gesteigert. Aus diesem Grunde pflegen unsere Gebirgsbewohner für langwierige Märsche einen Vorrath von Fett mitzunehmen, das den überschüssigen Sauerstoff bindet und ihn hindert, sich an das Eiweifs zu halten.

Es kann der Beweis geführt werden, dafs die bei der Verwandlung des Fetts (oder auch der Kohlehydrate) in Kohlensäure und Wasser gewonnene lebendige Kraft ausschliefslich zur Wärmeerzeugung und nicht zur Hervorbringung von Bewegung der Materie dient. Diefs ist einer der wichtigsten Sätze in der Physiologie, den Liebig mit aller Schärfe hervorhob, indem er die Nahrungsmittel in plastische und respiratorische trennte, und für welchen die von mir gemeinschaftlich mit Prof. Bischoff unternomme-

nen Untersuchungen über die Ernährung abermals vollgültige Beweise beibrachten. Die am Organismus wahrgenommenen Wirkungen (Wärme, Electricität und mechanische Bewegung) werden durch die Oxydation von Eiweifs und Fett erzeugt; Eiweifs ist für sich allein im Stande, das Leben zu erhalten und daher sämmtliche genannte Kraftäufserungen hervorzubringen; da das Fett aber die Eiweifszerstörung nie aufhebt und bei alleiniger Darreichung desselben das Leben unfehlbar zu Grunde geht, so nimmt es offenbar nicht an allen drei Wirkungen Theil, sondern nur an der einen oder anderen. Wir wissen ferner, dafs die Gewebe, an denen mechanische Bewegungen und electrische Ströme vor sich gehen, vorzüglich aus eiweifshaltigen Theilen bestehen, deren Leistungsfähigkeit mit ihrem Fettgehalt abnimmt, und dafs das Fett auf jeden Fall Wärme liefert. Aus dem Allem erhellt die Bedeutung des Fetts für die Wärmebildung und die des Eiweifses für Wärme, Electricität und mechanische Bewegung.

Bei der stärksten Anstrengung verbrennt aber im Ganzen nicht mehr Eiweifs als in der Ruhe; es mufs daher beide Male gleich viel lebendige Kraft entstehen, d. h. die mechanische Bewegung wird durch eine schon in der Ruhe vorhandene Kraftwirkung, die entsprechend abnimmt, ermöglicht, also entweder durch Wärme oder durch Electricität. Die Wärme ist zwar in vielen Fällen die Ursache einer Bewegung der Materie; im thierischen Organismus sind aber zu einer solchen Uebertragung die Bedingungen nicht gegeben, sonst müfste das Fett und die Kohlehydrate, die bei ihrer Oxydation Wärme geben, wie das Eiweifs alle Functionen des lebenden Körpers erhalten können. Zunächst ist nicht abzusehen, wie hier die Wärme zur Bewegung beitragen soll, da sie nur durch eine Volumenänderung wirkt, die man bei der Thätigkeit der Nerven und Muskeln nicht

wahrnimmt. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als die Annahme einer Verwendung der in der Ruhe vorhandenen electrischen Ströme für eine Lageveränderung der Theilchen.

Die berühmten Untersuchungen von Du Bois über thierische Electricität haben uns die Gegenwart von electrischen Strömen an allen stickstoffhaltigen Geweben des Körpers, vorzüglich an Muskeln und Nerven, kennen gelehrt. Diese Ströme sind an die Fortdauer der normalen Ernährung gebunden und hören mit dieser auf; sie sind noch an den kleinsten Theilchen wahrnehmbar, deren Einzelströmchen als in sich geschlossene Ketten sich zu einem Gesammtstrom combiniren, von dem man durch Einschaltung des Multiplicators Stromzweige ableiten kann. Diese electrischen Ströme, deren Intensität eine sehr grofse zu sein scheint, haben sicherlich eine Bedeutung; welcher Art dieselbe sei, war bis jetzt im Unklaren.

Die Muskelcontraction und der sie veranlassende Leitungsvorgang im Nerven bestehen in einer schnell sich folgenden Lageveränderung der kleinsten Theilchen derselben, wobei zugleich gewisse Aenderungen in der Intensität der ableitbaren Electricität ersichtlich werden; es tritt dabei nämlich in der weitaus gröfsten Mehrzahl der Fälle eine Abnahme der electrischen Kräfte nach Aufsen ein. Ich folgerte aus meinen Beobachtungen des Stoffwechsels die Verwerthung electrischer Kräfte für Bewegung der Materie, wobei nothwendig erstere entsprechend an Kraft verlieren müssen; ich möchte daher die wirklich beobachtete negative Schwankung bei der physiologischen Thätigkeit von Nerv und Muskel als ein Anzeichen dieser Uebertragung auffassen. Es fragt sich, ob man den electrischen Kräften die Hauptrolle zuschreiben will, indem man sie direct die Fortpflanzung der Umlagerung der kleinsten Theilchen unter Abnahme ihrer Intensität bewirken läfst, oder ob man ihnen eine noch un-

bekannte Nebenbedeutung vindiciren will. Indem ich, auf meine Untersuchungen gestützt, das Erstere thue, möchte ich den Sachverhalt etwa folgendermafsen auffassen.

Ein äufserer Anstofs oder das, was wir Willen nennen, veranlafst eine locale Gleichgewichtsstörung der Theilchen; dieser Vorgang pflanzt sich weiter fort, indem die nächstliegenden Theilchen durch die ebenfalls dem früheren Gleichgewichtszustand entrückten electrischen Anziehungen und Abstofsungen in eine ähnliche Lage gebracht werden. Dieser im Nerven dem Auge nicht sichtbare Vorgang der Umlagerung durch electrische Kräfte heifst Leitung, im Muskel aber Contraction.

An den stickstoffhaltigen Geweben des Körpers findet in jedem Zeittheilchen durch die Action der Zellen die Zersetzung einer bestimmten Menge Eiweifs, proportional der Zufuhr desselben, statt; die dabei frei werdende lebendige Kraft äufserst sich zum Theil als Wärme, zum Theil als electrischer Strom, der wieder in Bewegung der Materie umgesetzt werden kann. Damit erkennt man die Nothwendigkeit von electrischen Strömen im Thier, da es durch sie allein möglich ist, willkürlich eine mechanische Bewegung auszuführen und gleichsam einen Vorrath allzeit zu unserer Disposition stehender lebendiger Kraft zu haben, während man sonst grofse Umwege annehmen mufste und genöthigt war, die Nerven auf eine unbegreifliche Weise direct in den Stoffwechsel eingreifen zu lassen, wodurch zuerst mehr Stoff zersetzt, und dann erst die Kraft für die Bewegung disponibel werden sollte. Jetzt haben wir in der Electricität eine gewisse Form der Bewegung, die durch eine Anzahl von Einflüssen eine andere Form annimmt; wir haben nur eine qualitative, nicht quantitative Verschiedenheit.

Daraus erklären sich eine Menge Beobachtungen des täglichen Lebens. Da für jeden Zeitabschnitt je nach der

Nahrung nur eine bestimmte Menge Eiweifs zur Zerstörung disponibel ist, so ist auch nur eine bestimmte Arbeitsgröfse in jedem Zeitabschnitt möglich. Wir können so lange arbeiten, bis das zeitweilig verbrennbare Eiweifs oxydirt ist, dann tritt Ermüdung und Unmöglichkeit weiter zu arbeiten ein; nach einiger Zeit hat sich wieder ein Vorrath angesammelt und die Arbeit kann von Neuem beginnen. Eine mäfsige Anstrengung halten wir daher continuirlich viele Stunden lang aus, eine grofse nur kurze Zeit. Will man mehr leisten, so mufs man mehr Eiweifs einführen, aber auch der stärkste Willensimpuls ist nicht im Stande, mehr Eiweifs zu verbrennen und mehr Kraft als in der Ruhe zu gewinnen.

Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Innsbruck.

I. Ueber das Phloroglucin;

von *H. Hlasiwetz.*

In meinem ersten Bericht über das Phloroglucin, das ich als Zersetzungsproduct des Phloretins und später des Quercetins gefunden hatte, konnte ich nur die empirische Formel des Körpers $C_6H_6O_3 + 2\,H_2O$ geben und seine Eigenschaften im Allgemeinen beschreiben.

Ich habe jetzt, so weit es das Material zuliefs, die Untersuchung in Gemeinschaft mit Herrn L. Pfaundler fortgesetzt, und die Ergebnisse derselben, wenn sie auch das Studium des Körpers noch nicht erschöpfen, liefern doch schon mehr Anhaltspunkte für seine Beurtheilung und geben

von einigen seiner Eigenthümlichkeiten Rechenschaft. — Es läfst sich, wie früher gezeigt wurde, der Wasserstoff des Phloroglucins leicht zum Theil durch Brom ersetzen. Eine ähnliche Substitution ist mit zusammengesetzten Radicalen möglich.

Nitrophloroglucin. — Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Phloroglucin ist sehr stürmisch und erfolgt schon in der Kälte. Die Temperatur steigert sich von selbst so, dafs eine äufsere Abkühlung nöthig wird. Die Flüssigkeit färbt sich blutroth und unter starker Gasentwickelung, während welcher sie wieder lichter wird, geht die Reaction leicht in einen Oxydationsvorgang über, dessen Endproduct Oxalsäure ist.

Man mufs, will man eine Substitution erzielen, äufserst vorsichtig operiren, in die etwas verdünnte, ganz mäfsig erwärmte und auf gleicher Temperatur erhaltene Flüssigkeit die Substanz nur allmälig und in kleinen Mengen eintragen.

Die dunkelrothe Lösung liefert zunächst dunkele, warzig gruppirte Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, es aber doch gelb färben.

Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erscheint der Körper in rothgelben glänzenden Schuppen oder Blättchen von schwach bitterem Geschmack.

Die Analyse führt zur Formel $C_6(NO_2 . H_5)O_3$.

0,240 Grm. Substanz gaben 0,370 Grm. Kohlensäure und 0,070 Grm. Wasser.

0,228 Grm. Substanz gaben 16,8 CC. Stickstoff bei 710,6^{mm} Barometerstand und 7° C.

		berechnet	gefunden
C_6	72	42,10	42,04
H_5	5	2,92	3,24
N	14	8,18	8,36
O_5	80	46,80	—
	171	100,00.	

Acetylphloroglucin. — Acetylchlorid wirkt auf Phloroglucin schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. In der Wärme, in einem Apparat, der ein Verdichten und Zurückfliefsen des verdampfenden Chlorids gestattet, ist die Einwirkung unter starker Salzsäureentwickelung bald beendigt.

Nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids wurde die hinterbleibende weifse, in Wasser unlösliche Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt.

Kleine farblose Prismen, die in der Hitze Essigsäure entwickeln.

I. 0,220 Grm. Substanz gaben 0,459 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser.

II. 0,206 Grm. Substanz gaben 0,428 Grm. Kohlensäure und 0,091 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
C	56,90	56,66
H	5,05	4,90.

Die Acetylsubstitute des Phloroglucins :

$$C_6(C_2H_3O \cdot H_5)O_3 = C_8H_8O_4$$
$$C_6(2\,C_2H_3O \cdot H_4)O_3 = C_{10}H_{10}O_5$$
$$C_6(3\,C_2H_3O \cdot H_3)O_3 = C_{12}H_{12}O_6$$

sind unter einander polymer und die Analyse läfst es daher unbestimmt, wie viel Aequivalente Acetyl statt des Wasserstoffs eingetreten sind. Die Rechnung verlangt für diese Formeln :

C	57,14
H	4,76.

Benzoylphloroglucin. — Das Product der Reaction zwischen Benzoylchlorid und Phloroglucin ist fest, krystallinisch und wird durch Auskochen mit Alkohol, worin es fast unlöslich ist, gereinigt.

Weifse, kleine, glänzende Schüppchen.

Es entspricht der Formel $C_6(3\,C_7H_5O \cdot H_3)O_3$.

0,252 Grm. Substanz gaben 0,680 Grm. Kohlensäure und 0,107 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{27}	324	73,97	73,59
H_{18}	18	4,11	4,31
O_6	96	22,92	—
	438	100,00.	

Verbindungen des Phloroglucins mit Alkalien entstehen, wenn man alkoholische Lösungen der Aetzalkalien mit alkoholischen concentrirten Lösungen von Phloroglucin vermischt. Die Flüssigkeit trübt sich und es scheiden sich alsbald die Verbindungen als ölige Massen am Boden des Gefäfses aus, die bei langem Stehen krystallinisch werden, die aber ihrer Zerfliefslichkeit wegen schwierig in einem für die Analyse brauchbaren Zustande zu erhalten sind.

Amid des Phloroglucins (Phloramin). — Uebergiefst man Phloroglucin mit Ammoniak, so nimmt die Flüssigkeit eine röthliche Farbe an.

Bei gelindem Erwärmen löst es sich dann mit schwach bräunlicher Färbung. Ueberläfst man eine solche nicht zu verdünnte Lösung (auf 10 Grm. Phloroglucin etwa 50 CC. Ammoniak) in einer offenen Schale sich selbst, so krystallisirt nach einigen Stunden aus der dunkelbraun gewordenen Lauge ein Körper in feinen glänzenden Krystallen, die, abgepreſst und aus warmem Wasser umkrystallisirt, äufserst zarte dünne, glimmerartig glänzende Blättchen darstellen, die sich vom Filter als eine silberglänzende Haut ablösen.

Die wässerige Lösung ist empfindlich für den Luftzutritt und färbt sich leicht braun. Der Körper mufs, soll er sich nicht färben, schnell unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet werden.

Im trockenen Zustande hält er sich ganz unverändert. Das Phloramin löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und ist unlöslich in Aether.

Sein Geschmack ist schwach adstringirend. Eisenchlorid giebt keine Farbenreaction, Bleizucker und Silbersalpeter keine

Niederschläge. Beim Erwärmen mit Silberlösung wird Silber reducirt.

Alkalien färben es dunkel und zersetzen es allmälig, Säuren dagegen liefern damit meistens gut krystallisirte Verbindungen.

Beim Trocknen im Wasserbade nimmt es eine citrongelbe Farbe an; es verliert dabei fortwährend an Gewicht, wird weiterhin schmutzig-bräunlichgelb und löst sich dann nicht mehr in Wasser.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz führen zur Formel $C_6H_7NO_2$, die sich durch die Zusammensetzung der Salze bestätigt.

I. 0,2902 Grm. Substanz gaben 0,612 Grm. Kohlensäure und 0,147 Grm. Wasser.

II. 0,2542 Grm. Substanz gaben 0,5337 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser.

III. 0,301 Grm. Substanz gaben 31,5 CC. Stickstoff bei 715^{mm} Bar. und 17° C.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_6	72	57,60	57,51	57,26	—
H_7	7	5,60	5,66	5,90	—
N	14	11,20	—	—	11,37
O_2	32	25,60	—	—	—
	125	100,00.			

Trockenes Ammoniakgas verwandelt das Phloroglucin ebenfalls in Phloramin. Befindet sich das letztere in einer Kugelröhre, während das Gas darüber streicht, so wird dieses anfangs reichlich absorbirt. Weiterhin beginnt die Substanz sich schwach röthlich bis bräunlich zu färben, dann erweicht sie, schmilzt, es beschlägt sich die Röhre mit Wasser, und führt man den Versuch, indem man die Röhre im Wasserbade erwärmt, bis zum Aufhören der Wasserbildung fort, so er-

hält man eine krystallinische, ziemlich gefärbte Masse, die beim Auflösen in warmem Wasser bald Krystalle des Amids liefert.

Die Farbenveränderung, die das Phloramin in der Hitze erleidet, ist die Folge einer Zersetzung unter Wasseraustritt.

Der Gewichtsverlust ist stetig, er erreicht nach 6 stündigem Trocknen gegen 6 pC.

Man fand in mehreren Proben nach 3- bis 4- bis 6stündigem Trocknen

C	59,82	60,73	61,38
H	5,82	5,77	5,70
N	—	—	11,90.

Die Formeln $C_{12}H_{13}N_2O_{3,5}$ und $C_{12}H_{12}N_2O_3 = 2(C_6H_7NO_2) - \frac{1}{2}H_2O$ und $2(C_6H_7NO_2) - H_2O$ verlangen :

C	59,75	61,63
H	5,89	5,17
N	11,61	12,06.

Salzsaures Phloramin. — Das Phloramin wird beim Uebergiefsen mit concentrirter Salzsäure zu einem sandigen Krystallpulver und löst sich dann beim Erwärmen mit dunkelgelber Farbe auf. Sogleich nach dem Auskühlen schiefst die Verbindung in gelben, drusig vereinigten, glänzenden Blättchen an. Krystallisirt man diese aus Wasser um, so erscheinen etwas langsamer, als aus der Lösung in Salzsäure, weifse, nadel- oder blättchenförmige, strahlig vereinigte Kryställchen. Diese enthalten Wasser, welches sie bei 100° ohne sich zu zersetzen entlassen, während sie gelblich werden.

Wahrscheinlich ist somit die aus concentrirter Salzsäure krystallisirende Substanz wasserfrei.

I. 0,244 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0,025 Grm. Wasser.

II. 0,208 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0,021 Grm. Wasser.

III. 0,218 Grm. trockene Substanz gaben 0,1907 Grm. Chlorsilber.

IV. 0,3119 Grm. trockene Substanz gaben 0,5122 Grm. Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser.

	berechnet		I.	II.
$C_6H_7NO_2$. HCl	161,5	—	—	—
H_2O	18	10,02	10,24	10,09
	179,5.			

	berechnet		III.
$C_6H_7NO_2$	125	—	—
HCl	36,5	22,60	22,25
	161,5.		

	berechnet		IV.
C_6	72	44,72	44,78
H_8	8	4,95	4,98
N	14	—	—
O_2	32	—	—
Cl	35,5	—	—
	161,5.		

Salpetersaures Phloramin. — Schwach erwärmte, mäfsig concentrirte Salpetersäure löst zerriebenes Phloramin schnell, und bald darauf krystallisirt das Salz in glänzenden, fast bronçefarbigen Blättchen oder Nadeln. Bleibt das abgepreſste noch feuchte Salz sich selbst überlassen, so zersetzt es sich, wie es scheint unter Bildung einer Nitroverbindung. Es wird immer dunkeler und giebt dann eine gelbrothe Lösung, aus welcher dunkelbraune Krystalle anschiefsen, wie man sie auch bei Anwendung rauchender Salpetersäure erhält, die ziemlich heftig einwirkt. Sie sind löslicher als das salpetersaure Salz.

Dieses gab nach dem Trocknen bei 100° folgende Zahlen :

0,285 Grm. Substanz gaben 0,3995 Grm. Kohlensäure und 0,1199 Grm. Wasser.

0,3038 Grm. Substanz gaben 40 CC. Stickstoff bei 7,4^{mm} Barometerstand und 13° C.

$C_6H_7NO_2$. NHO_3 verlangt :

	berechnet		gefunden
C_6	72	38,29	38,23
H_8	8	4,25	4,67
N_2	28	14,89	14,59
O_5	80	42,57	—
	188	100,00.	

Schwefelsaures Phloramin. — Die Lösung des Phloramins in warmer verdünnter Schwefelsäure liefert beim freiwilligen Verdunsten das Salz in spröden, oft ziemlich langen, gelblichen Nadeln.

Sie lösen sich (wie alle untersuchten Salze des Phloramins) auch in Alkohol und werden beim Trocknen im Wasserbade lebhafter gelb. Dabei verlieren sie Krystallwasser.

I. 0,3378 Grm. lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0,0317 Grm. Wasser.

II. 0,6164 Grm. trockene Substanz gaben 0,4102 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
$2(C_6H_7NO_2).SH_2O_4$	348	—	—
$2H_2O$	36	9,37	9,38
	384.		

	berechnet		gefunden
$2(C_6H_7NO_2).H_2O$	268	—	—
SO_3	80	23,00	22,86
	348.		

Essigsaures Phloramin krystallisirt nicht. Die Lösung des Phloramins in concentrirter Essigsäure trocknet zu einem gelben Firnifs ein. Behandelt man diesen mit Wasser, so hinterbleibt ein lebhaft gelbes Pulver, welches mit der Flüssigkeit erhitzt nur zum kleinen Theil sich löst, während der Rest harzartig schmilzt.

Oxalsaures Phloramin ist ein krystallinisches Salz.

Sulfophloraminsäure. — Das Phloramin zeigt gegen concentrirte Schwefelsäure ein characteristisches Verhalten, welches zu einer empfindlichen Reaction für dasselbe benutzt

werden kann, eine Reaction, die auch für einen andern, wahrscheinlich ähnlich constituirten Körper für characteristisch gehalten wird, für das Tyrosin nämlich.

Verfährt man genau nach dem modificirten Verfahren, welches zuletzt Städeler*) für die Piria'sche Tyrosinreaction empfohlen hat: erwärmt man mit concentrirter Schwefelsäure, sättigt mit kohlensaurem Baryt, kocht auf und filtrirt, so giebt das Filtrat mit Eisenchloridlösung eine noch bei gröfster Verdünnung eintretende schöne, intensiv violette Färbung.

Sie rührt von einer Sulfosäure her, die ihrestheils ebenfalls nach der Methode Städeler's für die Darstellung der Tyrosinschwefelsäure in Krystallen erhalten werden kann.

Man digerirt auf dem Wasserbade etwa eine Stunde lang Phloramin mit Schwefelsäurehydrat, verdünnt, sättigt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und zersetzt die heifse Lösung des Barytsalzes mit Schwefelsäure, entfärbt mit Kohle und läfst verdunsten. Es bilden sich zarte farblose, concentrisch gruppirte Nädelchen, deren Lösung noch bei Spuren die erwähnte Farbenreaction zeigt. Leider reichte das Material nicht hin, den Körper quantitativ zu untersuchen, allein es ist kaum zu zweifeln, dafs seine Zusammensetzung eine der Tyrosinschwefelsäure entsprechende sein wird. (Die andere für das Tyrosin characteristische Reaction mit salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt das Phloramin nicht.)**)

---

*) Diese Annalen CXVI, 66.

**) Städeler bezweifelt die Identität eines von Wittstein in der Ratanhiawurzel gefundenen und für Tyrosin gehaltenen Körpers. Es wäre möglich, dafs, da das Phloroglucin in der Form von Phloridzin einen Bestandtheil mancher Wurzeln ausmacht, auch dessen Amid sich schon fertig gebildet vorfände.

Bleibt eine ammoniakalische Lösung des Phloroglucins unter öfterem Erneuern des Ammoniaks lange der Luft ausgesetzt, so verschwindet endlich das zuerst gebildete Phloramin, die Flüssigkeit, zuletzt ganz schwarzbraun, trocknet zu einer schwarzen, spröden, glänzenden Masse ein.

Diese löst sich in Ammoniak und fällt daraus durch Säuren als schwarzbrauner Niederschlag, der nach dem Auswaschen beim Trocknen wieder zu glänzenden schwarzen Stücken wird. Nochmals zerrieben und mit warmem Wasser behandelt hinterbleibt er getrocknet von dem Aussehen zerriebener Glanzkohle.

Dieser stickstoffhaltige Körper wurde nach mehreren Bereitungen nicht ganz constant zusammengesetzt gefunden und da jedes Kennzeichen einer völligen Reinheit fehlt, so sind die Resultate der Analysen nicht leicht mit einiger Sicherheit zu verwerthen. (Man erhielt übrigens im Mittel C 59,6; H 4,4; N 4,2. Eine nach der Gleichung $3\,C_6H_6O_3 + NH_3 + O = C_{18}H_{15}NO_7 + H_6O_3$ entstandene Verbindung $3\,C_6H_5O_2 . N . O$ würde verlangen 60,5 pC. C, 4,2 H, 3,9 N.)

Die Existenz und Zusammensetzung des Phloramins scheint mir einen Beweis für meine schon früher für das Phloroglucin vermuthete nähere Formel zu liefern.

Ich glaube jetzt um so berechtigter annehmen zu können, sein Radical sei einatomig $= C_6H_5O_2$, es selbst $= \left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$:

das beschriebene Amid $= \left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

dessen salzsaure Verbindung $= C_6H_5O_2 . H_3 . N \left\{ Cl \right.$

das salpetersaure Salz $= C_6H_5O_2 . H_3 . N \left\{ \begin{matrix} \\ NO_2 \end{matrix}\right\} O$

das schwefelsaure Salz $= 2(C_6H_5O_2) . H_3 . N \left\{ \begin{matrix} \\ SO_2 \end{matrix}\right\} O_2$.

Daran reihen sich an untersuchten Verbindungen die

Substitutionsproducte mit den Radicalen der Salpetersäure, Essigsäure und Benzoësäure, und dem Brom.

Die Bildung des Amids ist natürlich :

$$\mathrm{C_6H_6O_3 + NH_3 = C_6H_7NO_2 + H_2O.}$$

Das Radical $\mathrm{C_6H_5O_2}$ nimmt Hesse in dem Chinonamid $= \left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_5O_2}\\ \mathrm{C_6H_5O_2}\\ \mathrm{C_6H_5O_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$, in der Chinasäure $= \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{C_6H_5O_2}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3}$ und der Carbohydrochinonsäure $= \left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_5O_2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ an.*)

Es liefse sich auch eine Beziehung zu dem Brenzcatechin vermuthen, das zum Phloroglucin vielleicht sich verhält wie ein Aldehyd zur Säure :

$\underbrace{\mathrm{C_6H_6O_2}}$ Brenzcatechin — $\underbrace{\mathrm{C_6H_6O_3}}$ Phloroglucin.

Das Chinon ferner, $\mathrm{C_6H_4O_2}$, differirt um die Elemente des Wassers von dem Phloroglucin.

Ein Ueberführen in dieses durch wasserfreie Phosphorsäure gelang jedoch nicht. Beim Erhitzen der beiden Substanzen in einer Retorte bis zu 220° entwickelte sich ein stechender Geruch, allein es sublimirte kein Chinon. Die Masse quoll auf und wurde lichtbraun. Mit Wasser ausgelaugt hinterblieb ein amorpher häutiger, schwierig löslicher Rückstand.

Trägt man die Phosphorsäure in eine Lösung des Phloroglucins in absoluten Aether ein, so zerfliefst sie darin und nimmt eine Purpurfarbe an. Mit Wasser versetzt löst sich Alles zu einer kirschrothen Flüssigkeit, die mit Alkalien purpurroth wird. Auch hier fand sich, nach vorsichtigem Ver-

*) Diese Annalen CXIV, 336; CXVII, 327. Die Carbohydrochinonsäure wäre gegenüber dem Phloroglucin, was die Orsellinsäure gegenüber dem Orcin ist, Phloroglucin-Kohlensäure.

dunsten des Aethers und nachherigem Destilliren, im Destillat kein Chinon.

(Die mit dem Phloroglucin isomere Pyrogallussäure giebt eben so wenig Chinon.)

Endlich konnte auch durch Oxydationsmittel kein Körper aus der Chinonsäure sicher nachgewiesen werden.

Salpetersäure liefert als festes Product fast nur Oxalsäure. Braunstein und Schwefelsäure, sowie Chromsäure oxydiren Phloroglucin unter starker Kohlensäureentwickelung. Flüchtige condensirbare Producte wurden nicht gebildet, dagegen öfters braune moderartige Pulver, die für die Analyse wenig geeignet erschienen.

Mit einer kleinen Parthie Phloramin wurde noch versucht, ob es sich bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure ähnlich verhält wie Tyrosin, welches hierbei gechlortes Aceton und gechlortes Chinon liefert.

Anfangs verwandelt sich hierbei das Phloramin in eine dunkelbraune Harzmasse, die allmälig, sowie die Flüssigkeit selbst, lichter wird.

Destillirt man, nachdem die Masse sich weiter nicht verändert, so erhält man im Destillat eine kleine Menge eines öligen Körpers, der dem heftigen Geruche nach wohl gechlortes Aceton sein könnte; der harzige Rückstand aber, der sich leicht in Weingeist löst, gab keine Krystalle von Chloranil.

Die Bildungsweise des Phloramins (und wohl auch die des schwarzen, durch die Einwirkung von Ammoniak und Luft aus dem Phloroglucin entstehenden Körpers) spielt offenbar eine Rolle bei der Entstehung des Phloridzeïns aus dem Phloridzin.

Zu der gewöhnlich angenommenen Gleichung:

$$\underbrace{C_{21}H_{24}O_{10}}_{\text{Phloridzin}} + N_2H_6 + O_2 = \underbrace{C_{21}H_{20}N_2O_{12}}_{\text{Phloridzeïn}}$$

hat schon Weltzien*) bemerkt, dafs hierbei Wasser austreten müfste; er nimmt dieses Wasser als Krystallwasser und schreibt die Formel:

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_{18}H_8O_2\\C_{12}H_{11}O_{10}\,.\,H\\C_{12}H_5O_4\,.\,H\end{matrix}\right\}O_6 + 4\,aq.$$

Es ist übrigens fraglich, ob das Phloridzeïn das Radical des Traubenzuckers noch enthält, denn läfst man Phloridzin in einer mit Ammoniakdämpfen und Luft gefüllten Glocke zerfliefsen, verdunstet die rothbraun gewordene, beim Erhitzen eine schöne Purpurfarbe annehmende Flüssigkeit gelinde, löst wieder und fällt die Lösung mit Bleizucker aus, so zeigt die von dem violetten Niederschlag abfliefsende fast farblose Flüssigkeit nach dem Entfernen des Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff die Zuckerreactionen sehr empfindlich, und trocknet zu einer hygroscopischen, fade schmeckenden Masse ein, die mit Zuckergeruch verbrennt.

Das Phloridzeïn ist vielleicht nur ein Oxydationsproduct der gepaarten Amide der Phloretinsäure und des Phloroglucins.

Wenn das Phloretin, wie es jetzt bewiesen scheint, $\left.\begin{matrix}C_9H_8O''\\C_6H_4O_2\,.\,H\end{matrix}\right\}O_2$ ist, so liefs sich noch fragen, ob diese Verbindung auch künstlich darstellbar sei.

Der Versuch hat ergeben, dafs sich Phloroglucin und Phloretinsäure in der That, wenn auch nach anderen Verhältnissen, vereinigen lassen, was in diesem Falle von der Art des Verfahrens abhängen kann.

---

*) Systematische Zusammenstellung u. s. w. S. 493.

Erhitzt man gleiche Aequivalente der Säure und trocknes Phloroglucin in einer Röhre im Luftbade, so schmelzen sie bei etwa 130° zusammen.

Man bemerkt, während die Temperatur steigt, fortwährend eine Ausscheidung von Wasser, das die kälteren Theile der Röhre beschlägt.

Während eines etwa 6stündigen Erhitzens und bei einem Thermometerstand von 170 bis 180° schied sich aus den schmelzenden Substanzen eine krümliche Masse aus, und zuletzt wurde das Ganze bei dieser Temperatur fest. Es wurde dann der braun gewordene Röhreninhalt mit Wasser behandelt.

Er löst sich (während Phloretinsäure sowie Phloroglucin für sich in heifsem Wasser leicht löslich sind) nur sehr allmälig beim Kochen, und aus der filtrirten noch heifsen Flüssigkeit fällt sogleich ein Körper in kleinen flimmernden Krystallschuppen, die mit warmem Wasser gewaschen und aus siedendem umkrystallisirt wurden, nachdem die etwas gefärbte Lösung zuvor mit Kohle entfärbt worden war.

So gereinigt erhält man die Verbindung in fast farblosen kleinen Kryställchen, die unter dem Mikroscop als Blättchen von schwer bestimmbarer Form erscheinen. Der Geschmack ist anfangs herb, später süfslich; die wässerige Lösung reagirt neutral; von Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. Die Mutterlaugen, aus denen der Körper auskrystallisirt war, liefern beim Verdunsten gemischte Krystalle von unverbundener Phloretinsäure und Phloroglucin.

Die Verbindung kann bis auf 150° ohne Veränderung erhitzt werden.

I. 0,2482 Grm. Substanz gaben 0,5468 Grm. Kohlensäure und 0,1131 Grm. Wasser.

II. 0,288 Grm. Substanz gaben 0,634 Grm. Kohlensäure und 0,123 Grm. Wasser.

III. 0,2325 Grm. Substanz gaben 0,511 Grm. Kohlensäure und 0,0996 Grm. Wasser.

	in 100 Theilen :		
C	60,08	60,03	60,08
H	5,06	4,74	5,17.

Diese Zahlen entsprechen einer Verbindung, welche nach der Gleichung :

$$\underbrace{4\,C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_9H_{10}O_3}_{\text{Phloretinsäure}} - H_2O = C_{33}H_{32}O_{14}$$

entstanden sein kann und demnach $4\begin{matrix}C_9H_8O''\\C_6H_5O_2\\H_4\end{matrix}\Big\}O_5$ wäre. Diese verlangt :

C	60,73
H	4,91.

II. Ueber die Acetyl-Quercetinsäure ;

von *Leopold Pfaundler.*

In seiner werthvollen Untersuchung über den krystallisirten Bestandtheil von Daphne mezereum beschreibt Zwenger (diese Annalen CXV, 1) das Daphnetin, einen krystallisirten Körper von der Formel $C_{19}H_{14}O_9$, ein Zersetzungsproduct des Daphnins, eines Glucosids, von Eigenschaften, die es dem Aesculetin an die Seite stellen.

Diese Verhältnisse, zusammengehalten mit der gegebenen Formel, liefsen eine Beziehung zu der kürzlich beschriebenen Quercetinsäure*), dem Spaltungsproduct des Quercetins, vermuthen, die sich vielleicht durch die Formeln :

$$\underbrace{C_{17}H_{12}O_8}_{\text{Quercetinsäure}} \qquad \underbrace{C_{17}\begin{matrix}C_2H_3O\\H_{11}\end{matrix}O_8}_{\text{Daphnetin}} = C_{19}H_{14}O_9$$

*) Diese Annalen CXII, 96.

hätte ausdrücken lassen, denen zufolge das Daphnetin als ein Acetylderivat der Quercetinsäure erschiene, und es hätte sich dann erwarten lassen, dafs das Daphnetin künstlich darstellbar sei.

Herr Professor Rochleder hatte die Güte, zur Ausführung eines Versuchs in dieser Richtung noch eine Quantität Quercitrin zu überlassen.

Behandelt man in der gewöhnlichen Weise getrocknete Quercetinsäure mit Acetylchlorid in einem mit einem Kühler versehenen Kolben im Wasserbade, so findet fast gar keine Einwirkung statt. Die Krystalle der Säure lösen sich nicht, verursachen ein starkes Stofsen der kochenden Flüssigkeit, die Salzsäureentwickelung ist sehr unbedeutend, und selbst eine stundenlange Einwirkung ändert nichts am Erfolge. Schmilzt man dagegen das Chlorid mit der Säure in Röhren ein und erhitzt diese im Wasserbade, so ist in kurzer Zeit die Säure gelöst und die Reaction beendigt.

Nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids erhält man einen klebrigen Firnifs, der mit Wasser behandelt sich in eine weifse flockige harzartige Masse verwandelt.

Diese wurde mit Wasser, in dem sie ganz unlöslich ist, wohl ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt kleine prismatische Nadeln, die selbst in heifsem Wasser unlöslich sind, sich in Alkohol aber leicht lösen. Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung nur unbedeutend.

Dadurch schon unterscheidet sich also der Körper von Daphnetin. Alkalien lösen ihn mit gelber Farbe, die an der Luft in Roth übergeht; er reducirt in alkalischer Lösung Silber- und Kupfersalze. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Die Zusammensetzung entspricht einer Biacetylquercetinsäure.

0,2379 Grm. Substanz gaben 0,5134 Grm. Kohlensäure und 0,086 Grm. Wasser.

$$\underbrace{C_{17}\,{}^{2\,C_2H_3O}_{H_{10}}\,O_8}$$

	berechnet	gefunden
C	58,87	58,86
H	3,73	4,01

Die Mutterlaugen, aus denen die Verbindung krystallisirt war, gaben mit Eisenchlorid jene grüne Färbung, die das Daphnetin characterisirt, sehr intensiv. Es ist darum nicht unmöglich, dafs doch eine wenigstens isomere Verbindung in kleiner Menge gebildet wurde.

Sie zu isoliren gelang nicht, und eine Wiederholung des Versuchs verbot die beschränkte Menge Material.

Der weifse flockige Niederschlag, den Wasser in diesen Mutterlaugen erzeugt, trocknet zu einem beim Reiben sehr electrischen Pulver ein.

Voraussichtlich ist er, falls zwei Verbindungen gebildet wurden, ein Gemisch beider. Er wurde nur analysirt, um durch die Zahlen zu erfahren, ob diese Vermuthung gegründet sei. In der That kommen diese einer Monoacetylquercetinsäure (oder dem isomeren Daphnetin) sehr nahe.

0,2384 Grm. Substanz gaben 0,5165 Grm. Kohlensäure und 0,084 Grm. Wasser.

In 100 Theilen : C 59,08 ; H 3,91

Zwenger fand im Mittel :

C 59,17 ; H 3,81.

Die acetylirten Producte der Quercetinsäure zersetzen sich in der Hitze unter Essigsäurebildung.

Löst man Quercetinsäure und Harnstoff zusammen in Wasser auf, so erhält man bei einem gewissen Verhältnifs der Bestandtheile eine Verbindung beider Körper, während bei einem Ueberschufs des Harnstoffs sich beim Stehen in der gelblichen Flüssigkeit allmälig ein gelbes pulveriges Zersetzungsproduct bildet.

Die erstere Harnstoffverbindung wäre vielleicht geeignet zur Entscheidung über das Aequivalent der Quercetinsäure beizutragen, und ich werde, sobald ich wieder Material besitze, ihre Verhältnisse zu ermitteln suchen.

III. Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Amylalkohol;

von Dr. *Ludwig Barth.*

Liefse sich aus dem Amylalkohol $\dot{C}_5H_{12}\dot{O}$ durch Chlorung das Product $\dot{C}_5H_8Cl_2\dot{O}$ darstellen, so wäre es möglich, dafs durch Behandlung desselben mit einem basischen Oxyde nach der Gleichung

$$\dot{C}_5H_8Cl_2\dot{O} + M_2\dot{O} = \dot{C}_5H_8\dot{O}_2 + M_2Cl_2$$

Angelicasäure entstünde, und es wäre damit ein Weg gefunden, allgemein aus der Reihe des Aethyls in die des Acryls zu gelangen.

Versuche in dieser Richtung unternommen bestätigten zwar diese Vermuthung nicht, führten aber doch zu einigen Thatsachen, die vielleicht der Mittheilung werth sind.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Amylalkohol machte vor längerer Zeit schon Cahours die folgenden Angaben.

„Leitet man Chlorgas einige Stunden durch ungefähr 20 „Grm. Fuselöl, so erfolgt die Absorption Anfangs unter Bil„dung von viel Salzsäure, Bräunung und Erhitzung bis zum „Kochen, so dafs man von Aufsen abkühlen mufs; später „langsam, und ist durch gelindes Erwärmen zu unterstützen, „bis das Chlor nicht mehr einwirkt.“

„Das gebildete braune Oel wird wiederholt mit Wasser „gewaschen, das etwas kohlensaures Natron enthält, dann „über Chlorcalcium gestellt und zwei- bis dreimal rectificirt.

„So erhält man ein blafsgelbes Oel, schwerer als Wasser, „gegen 180° siedend, dessen Dunst beim Einathmen Husten „erregt, und welches erst geschmacklos ist, dann sehr scharf „schmeckt".

„Die frisch bereitete weingeistige Lösung fällt nicht die „Silberlösung, aber beim Stehen wird sie sauer und fällt das „Silber."

„Das „Chloramylal" löst sich nicht in Wasser und alka„lischen Flüssigkeiten, aber in Weingeist und Aether.

	berechnet	gefunden
C_{10}	43,60	44,23
$H_{8\frac{1}{2}}$	6,18	6,05
$Cl_{1\frac{1}{2}}$	38,59	38,38
O_2	11,63	11,34.

„Wahrscheinlich war die Wirkung des Chlors noch nicht „vollständig." (Cahours).*)

Berücksichtigt man die Wirkung des Chlors auf den Aethylalkohol, die eine sehr complicirte ist, in Folge deren Chloräthyl, Aldehyd, Essigsäure, Chloral u. s. w. gebildet werden, eine Wirkung, die zudem noch ein geringer Wassergehalt in der Art und Menge der Producte abändern kann, so ist es nicht sehr wahrscheinlich, dafs die Reaction beim Amylalkohol so einfach verlaufe, wie sie durch das Product von Cahours (angenommen, es wäre im reinen Zustande $C_5H_8Cl_2O$) angedeutet zu werden scheint.

In der That liefs sich nicht beobachten, dafs sich der Procefs der Chlorung bei der Bildung dieses Productes irgendwie characteristisch abgrenzte, so dafs man ein Stadium angeben und festhalten könnte, wo die Chlorung vornehmlich diesen Erfolg gehabt hätte; im Gegentheil verläuft sie so

*) Gmelin's Handbuch V, 571.

wenig unterschieden, dafs es kaum gelingt, die Zwischenglieder rein abzuscheiden.

Eher haben noch die Endglieder einige Constanz der Zusammensetzung.

Der Verlauf der Erscheinung, als genau nach Cahours' Angaben verfahren wurde, war folgender:

Die Flüssigkeit wurde zuerst gelb, entfärbte sich sehr bald darauf wieder, und unter fortwährender Salzsäureentwickelung destillirte in eine angebrachte gekühlte Vorlage eine dünne gelbliche Flüssigkeit, die, nach der später damit vorgenommenen Reinigung, die Eigenschaften des Amylchlorürs zeigte.

Die Temperatur der Flüssigkeit stieg bis 85° C., wo sie lange Zeit constant blieb. Besonders in dieser Periode hatte die Bildung von Chloramyl statt. Sie erreichte später 90°. Nach etwa $^3/_4$ Stunden des Einleitens wurde die Flüssigkeit trübe, wie es schien von gebildetem Wasser; ihr Volum, das sich Anfangs vergröfsert hatte, nahm wieder ab, und sie wurde wieder gelb gefärbt. — Nach etwa $1^1/_2$ Stunden war die Temperatur auf 40° gesunken. Von dort an wurde das Gefäfs in ein Wasserbad gebracht und das Wasser allmälig bis nahe zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbte und entfärbte sich im Laufe der Operation noch einmal. Nach drei Stunden wurde das Einleiten unterbrochen und das Product nun so gereinigt, wie Cahours es that. — Bei dem Rectificiren der mit Soda gewaschenen und dann getrockneten Flüssigkeit entwich wieder Salzsäure, und die Temperatur stieg höher als 200°.

Die Parthie, die zwischen 180 und 200° destillirte, wurde analysirt. Sie hatte einen gewürzhaften, dabei etwas stechenden Geruch, und röthete das Lackmus.

0,311 Grm. Substanz gaben 0,555 Grm. Kohlensäure und 0,210 Grm. Wasser.

0,3159 Grm. Substanz gaben 0,424 Grm. Chlorsilber.

Das Oel mag in reinem Zustande der Formel C_5H_9ClO entsprechen.

	berechnet	gefunden
C	49,79	48,67
H	7,46	7,50
Cl	29,46	33,20.

Die Chlorung war also weniger weit gegangen als bei dem Versuche von Cahours, dessen Zahlen ungefähr sich durch $C_5H_{8,5}Cl_{1,5}O$ oder vielleicht $\frac{C_5H_8Cl_2O}{C_5H_9ClO}$ ausdrücken lassen.

Setzt man aber, wie es hierauf geschah, die Chlorung weiter fort, so ist es bei dem Mangel an jeder characteristischen Erscheinung und der immer gleichen Salzsäureentwickelung mehr oder minder zufällig, wenn man ein Product von constanter Zusammensetzung erhält.

So wurde noch das Product einer siebenstündigen Chlorung in der angegebenen Weise hergestellt, ebenso das einer zwölfstündigen.

Es ist zu erwähnen, dafs je länger die Substanz gechlort ist, sie bei dem nachherigen Destilliren unter heftiger Salzsäureentwickelung eine um so kleinere Ausbeute an Rectificat liefert, während sich der Rückstand in der Retorte immer mehr zersetzt, schwarz und kohlig wird.

Wenn, wie es wahrscheinlich ist, man es hier mit Gemischen zu thun hat, so ist es schwer, diese durch Destillation zu trennen. Das Sieden beginnt oft schon unter 100° und die Temperatur steigt, ohne constant zu werden, bis gegen 250°. Bei jeder Rectification entweicht Salzsäure und bleibt ein schwarzer kohliger Rückstand in der Retorte. Der Geruch dieser Oele verändert sich nach der Dauer der Chlorung: anfangs eigenthümlich aromatisch, wie er manchen Amylverbindungen eigen ist, wird er in dem höher gechlorten Producte terpentinartig.

Da inzwischen der Körper $C_5H_8Cl_2O$ doch in diesen Gemischen einen wesentlichen Bestandtheil ausmachen konnte, so wurde versucht, die Ueberführung desselben in $C_5H_8O_2$ in der Anfangs angedeuteten Weise zu bewerkstelligen, in der Hoffnung, dafs, fände sich Angelicasäure unter den Zersetzungsproducten, sie sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit und die Eigenschaften ihrer Salze würde erkennen lassen.

Das verwendete Oel war das Product einer sieben- bis achtstündigen Chlorung und hatte folgende Zusammensetzung:

0,3884 Grm. Substanz gaben 0,530 Grm. Kohlensäure und 0,193 Grm. Wasser.

0,2074 Grm. Substanz gaben 0,417 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

C	37,22
H	5,52
Cl	49,73.

Es bestand demnach wohl zum gröfsten Theile aus $C_5H_8Cl_2O$, denn dieses verlangt:

C	38,71
H	5,16
Cl	45,80.

Als dieses Oel in eine concentrirte alkoholische Kalilösung eingetröpfelt wurde, zersetzte es sich unter starker Erhitzung und sofortiger Ausscheidung von Chlorkalium.

Nachdem ein Ueberschufs von Kali hinzugethan und noch eine Zeit lang in der Hitze digerirt war, wurde die braun gewordene Flüssigkeit von dem Chlorkalium getrennt und der Alkohol abgezogen. *) Der Rest wurde mit Wasser vermischt und mit Schwefelsäure gesättigt. Von einer kleinen

*) Dieses alkoholische Destillat trübte sich mit Wasser milchig, allein es war nicht möglich, so viel davon zu sammeln, dafs es hätte untersucht werden können.

Menge eines ausgeschiedenen, etwas gefärbten, noch chlorhaltigen und der Zersetzung entgangenen Oels wurde abgegossen und wieder destillirt.

Das Destillat hatte einen Mischgeruch, der zugleich an Amylverbindungen und an Fettsäuren erinnerte, und reagirte stark sauer. Es enthielt niemals (die Operation wurde mehrmals ausgeführt) Krystalle. — Es wurde nochmals mit kohlensaurem Natron gesättigt, die Lösung eingedampft, wobei sich die kleine Menge des nicht sauren Oels verflüchtigte, dann wieder mit Schwefelsäure zersetzt und nochmals destillirt.

Auch dieses concentrirtere Destillat enthielt keine Krystalle und besafs weniger einen aromatischen, als einen schweifsartigen Geruch. — Als es in der Wärme mit frisch gefälltem Silberoxyd bis zum Verschwinden der Reaction gesättigt und heifs filtrirt war, fiel sogleich eine flockige Krystallisation eines Silbersalzes heraus, die aber so schnell sich schwärzte, dafs die Gegenwart einer Spur eines aldehydartigen Körpers hätte vermuthet werden können. Sie mufste nach dem Abtropfen umkrystallisirt werden, um den reducirten Antheil Silber zu entfernen. Hierauf erschien das Salz weifs und wurde am Licht und beim Trocknen nur unbedeutend gefärbt.

Der Analyse nach konnte es nur valeriansaures Silberoxyd sein, dessen übrige Eigenschaften es auch zeigte.

0,2283 Grm. Substanz gaben 0,2421 Grm. Kohlensäure und 0,0917 Grm. Wasser.

0,2364 Grm. Substanz gaben 0,122 Grm. Silber.

0,4601 Grm. Substanz gaben 0,2376 Grm. Silber.

	$C_5H_9AgO_2$	gefunden	
C	28,71	28,92	—
H	4,31	4,46	—
Ag	51,67	51,61	51,64.

Nicht so leicht rein zu erhalten war das Barytsalz; die mit kohlensaurem Baryt gesättigte Lösung der freien Säure

gab zuletzt dickliche Laugen, in denen sich allerdings Krystalle bildeten, die aber von der Mutterlauge kaum zu trennen waren.

Da von den angelicasauren Salzen der alkalischen Erden angegeben ist, dafs sie sehr zerfliefslich und schwer zu krystallisiren sind, da zudem ihre Zusammensetzung der der valeriansauren ziemlich nahe kommt, so blieb als Erkennungsmerkmal noch die Krystallisationsfähigkeit der einen, die ölige Beschaffenheit der andern Säure. — Concentrirte Lösungen der Salze mit einer passenden Säure versetzt, lieferten aber allemal nur ein Oel von den Eigenschaften der Valeriansäure. Niemals wurden auch in der Kälte oder beim freiwilligen Verdunsten Krystalle bemerkt.

Ergiebt es sich zunächst aus diesen Versuchen, dafs durch die Einwirkung des Chlors auf den Amylalkohol hauptsächlich Producte gebildet werden, die nicht von dem mechanischen Typus C_5H_{14}, dem der Amylalkohol selber angehört, sondern solche, die von C_5H_{12} stammen, wie

$$C_5H_9ClO$$
$$C_5H_{8,75}Cl_{1,75}O$$
$$C_5H_8Cl_2O,$$

und dafs dieses letztere (dessen Entstehung die Gleichung $2\,C_5H_{12}O + 6\,Cl = C_5H_8Cl_2O + C_5H_{11}Cl + 3\,HCl + H_2O$ ausdrückt) nicht durch eine einfache Substitution von Chlor durch Sauerstoff in Angelicasäure überführbar ist: so konnte es noch Interesse haben, die Producte der weiteren Chlorung zu untersuchen.

Es hat sich gezeigt, dafs, um die Einwirkung des Chlors bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung fortzusetzen, bei Anwendung einiger Unzen Amylalkohol eine 8- bis 10-tägige Behandlung nöthig ist. — Die Reaction wurde dabei durch Erwärmen im Wasserbade befördert. (Nachdem die Chlorung einige Tage gedauert hatte, wurden im Halse der

aufrechtstehenden Retorte Krystalle bemerkt, die aber ihrer kleinen Menge wegen nicht gesammelt werden konnten und auch später wieder verschwanden.)

Das Product war endlich syrupdick geworden, klar, schwach gelblich, und nachdem es einige Wochen unter der Luftpumpe über Kalk gestanden war, von campherähnlichem Geruche und brennendem Geschmacke.

Eine andere Parthie, die statt in eine Retorte in einen grofsen Ballon gebracht worden war und darin dem Lichte ausgesetzt so lange mit erneuten Chlormengen behandelt wurde, als sich diese noch in Salzsäure verwandelten, war, obwohl stets getrocknetes Chlorgas angewendet worden war, trübe geworden von gebildetem Wasser, eine in der Kälte zähe, salbenartige Masse vom Geruche der vorigen.

Die sehr lange in dünnen Schichten über Kalk im Vacuum getrocknete und von der anhängenden Salzsäure befreite Substanz gab bei der Analyse :

0,555 Grm. Substanz gaben 0,500 Grm. Kohlensäure und 0,128 Grm. Wasser.

0,337 Grm. Substanz gaben 0,958 Grm. Chlorsilber.

0,573 Grm. Substanz gaben 1,6145 Grm. Chlorsilber (von anderer Bereitung).

0,4533 Grm. Substanz gaben 1,3186 Grm. Chlorsilber (von dritter Bereitung).

In 100 Theilen :

C	24,57	—	—
H	2,56	—	—
Cl	70,32.	69,70	71,96.

Die Substanzen enthielten also noch eine kleine Menge Sauerstoff. Auf eine weitere Reinigung derselben mufste bei ihrer physikalischen Beschaffenheit verzichtet werden; allein die Zahlen nähern sich doch der in diesem Falle sehr wahrscheinlichen Formel $C_5H_7Cl_5$.

	berechnet	gefunden	
C	24,39	24,57	—
H	2,86	2,56	—
Cl	72,59	70,32	71,96

und es ist kaum zu zweifeln, dafs der Körper ein intermediäres Glied unter den Chlorsubstitutionsproducten des Amylchlorürs darstellt.

Bauer hat kürzlich durch Chlorung des Amylhydrürs ein anderes Glied dieser Reihe von der Formel $C_5H_8Cl_4$ erhalten *).

Schon vordem kannte man das neunfach-gechlorte Product, und diesen beiden ist das hier erhaltene seinen Eigenschaften nach auch sehr ähnlich.

So hat man demnach :

$C_5H_{11}Cl$
$C_5H_8Cl_4$
$C_5H_7Cl_5$
$C_5H_3Cl_9$.

Diese Reihe noch weiter bis zum Endgliede C_5Cl_{12} zu ergänzen, lag vorläufig nicht im Plane dieser Versuche; es ist aber nach dem Mitgetheilten nicht zu zweifeln, dafs die Chlorung des Amyl*alkohols* zu denselben Körpern führt, wie die des Amyl*hydrürs* oder Amylchlorürs.

Man kann einen weiteren Beweis für die Natur des eben beschriebenen Körpers in einem Zersetzungsproduct finden, welches er parallel mit dem von Bauer aus $C_5H_8Cl_4$ durch Zersetzung mit Kalihydrat erhaltenen $C_5H_7Cl_3$ liefert.

Unterwirft man den Körper $C_5H_7Cl_5$ der Destillation mit einem Ueberschufs von Kalk, so erhält man, während eine gewisse Menge uncondensirbarer Gase entweicht und sich

*) Compt. rend. XLI, 572.

der Inhalt der Retorte etwas schwärzt, ein dünnflüssiges, zunächst bräunlich gefärbtes Oel von aromatischem, an Terpentinöl erinnerndem Geruche, welches wiederholt über Kalk rectificirt farblos wird und nach dem Trocknen über Chlorcalcium erst über 200° siedet.

Es hat einen anfangs brennenden, dann anhaltend süfsen Geschmack, wird bei längerem Stehen allmälig dunkeler, sauer reagirend und riecht dann etwas nach Salzsäure. Es läfst sich mit Kalium nur theilweise entchloren und wird dabei braun und harzig.

I. 0,3581 Grm. Substanz gaben 0,384 Grm. Kohlensäure und 0,102 Grm. Wasser.

II. 0,3648 Grm. Substanz gaben 0,391 Grm. Kohlensäure und 0,0998 Grm. Wasser.

III. 0,3652 Grm. Substanz gaben 1,013 Grm. Chlorsilber.

Die Formel $C_5H_8Cl_4$ verlangt :

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
C	28,84	29,24	29,23	—
H	2,88	3,16	3,03	—
Cl	68,28	—	—	68,62.

Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab :

Temperatur der Luft	16° C.
Barometerstand	706^{mm}
Temperatur des Bades beim Zuschmelzen . . .	243° C.
Gewichtszunahme des Ballons	0,9705 Grm.
Capacität des Ballons	280 CC.
Rückständige Luft nach dem Eindringen des Quecksilbers	1,2 CC.

$C_5H_8Cl_4$	
berechnet	gefunden
7,19	7,12.

Demnach hätte man die Reactionen :

$$C_5H_8Cl_4 + KH\Theta = C_5H_7Cl_3 + KCl + H_2\Theta \text{ (Bauer)}$$

$$C_5H_7Cl_5 + CaH\Theta = C_5H_8Cl_4 + CaCl + H_2\Theta.$$

Inzwischen ist der letzte Ausdruck nur ein ungefährer, und die Zersetzung verläuft gewifs nicht so einfach. — Es entweicht viel uncondensirbares Gas, die Masse schwärzt sich

von ausgeschiedener Kohle und die Ausbeute an Destillat ist verhältnifsmäfsig klein.

Es könnte sich der Vorgang so gestalten :

$$2\,C_5H_7Cl_5 = C_5H_6Cl_4 + CH_2 + 6\,HCl + 4\,C.$$

Für die Bildung von $C_5H_7Cl_5$ aus dem Amylalkohol liefse sich mit Uebergehung der einzelnen Phasen, die der Procefs hat, annehmen :

$$C_5H_{12}O + 8\,Cl = C_5H_7Cl_5 + 3\,HCl + H_2O.$$

Ueber die Krystallform des Fichtelits;

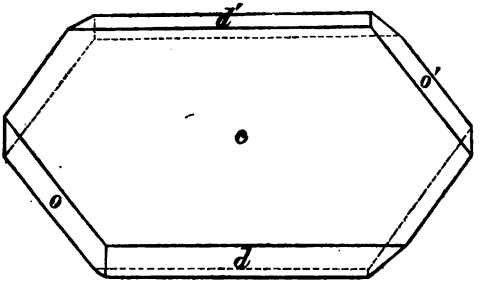
von Dr. *T. Edwards Clark.*

In einem früheren Hefte dieser Zeitschrift (Bd. CIII, S. 236) habe ich eine Analyse des Fichtelits veröffentlicht und dessen Krystallform kurz erwähnt, da die kleinen und sehr unvollkommenen Krystalle, welche ich aus der Lösung dieses fossilen Harzes in Alkohol und Aether erhalten hatte, keine genaue Beschreibung erlaubten.

Es ist mir späterhin gelungen, durch Wiederauflösung derselben vollkommene Krystalle zu erhalten, welche so grofs sind, dafs sie eine vollständige Messung der Winkel zulassen, und welche also die Kenntnifs der Krystallgestalten um eine neue und interessante Form vermehren.

Die Krystalle des Fichtelits sind monoklinisch, jedoch auf eine ausgezeichnete Weise hemimorph (Fig. 1), ähnlich wie die Krystalle des Zuckers (vgl. Rammelsberg's Handbuch der krystallographischen Chemie Thl. I, S. 398, Fig. 392). Dächte man sich die Krystalle vollständig, so wären sie Combinationen eines vorderen schiefen Prisma's *o* mit einem hinteren *o'*, der Basis *c*, der vorderen schiefen Endfläche *d* und

Fig. 1.



der hinteren schiefen Endfläche d'. Die Fläche d ist die gerade Abstumpfung der vorderen Endkante des schiefen Prisma's o; die Fläche d' der Endkante des hinteren schiefen Prisma's o'. — Indessen so vollständig kommen die Krystalle nicht vor; von den Flächen des vorderen schiefen Prisma's o fehlen die rechten Flächen, sowohl auf der oberen wie auf der unteren Seite, von den Flächen des hinteren schiefen Prisma's o' die linken, ebenfalls oben und unten.

Es beträgt die Neigung :

von $c : d$	=	127°	45′
„ $c : d'$	=	106	25
„ $d : o$	=	130	30
„ $o : o$	=	99	—
„ $c : o$	=	112	26
„ $d' : o'$	=	125	40
„ $o' : o'$	=	108	40
„ $c : o'$	=	98	39
„ $d : d'$ (dem unteren)	=	125	50.

Die Krystalle zeigen keine Spaltbarkeit.

Die Basis ist theils vorherrschend, so dafs die Krystalle dadurch tafelartig erscheinen, theils sind sie in der Richtung der Orthodiagonale verlängert.

Die Messungen macht man am Besten bei Kerzenlicht.

In meiner ersten Notiz über den Fichtelit habe ich erwähnt, dafs an jedem der drei verschiedenen Orte : Redwitz,

Utznach und Holtegaard ein fossiles Harz gefunden wird, welches bei 45 bis 46° C. schmilzt, dafs sie alle Kohlenwasserstoffe sind und in dem besonders gut erhaltenen Holze von *Pinus silvestris* gefunden werden. Von der Krystallform des bei Utznach gefundenen, des Scheererits, hat Haidinger eine Zeichnung gegeben. Er bemerkt jedoch, dafs die Krystalle zu klein waren, um eine genaue Beschreibung zu erlauben.

Ich habe neulich aus der Lösung des Fichtelits in Alkohol und Aether viele kleine Krystalle erhalten, welche man ohne die genaueste Besichtigung sicher für die von Haidinger gegebenen Figuren halten würde. Alle diese Thatsachen zusammengestellt führen mich zu dem Schlufs, dafs es sehr wahrscheinlich ist, dafs ein und dasselbe fossile Harz in Redwitz, Utznach und Holtegaard gefunden wird, und dafs dieses Harz häufig mit anderen ganz verschiedenen, aber unter denselben Umständen vorkommenden verwechselt worden ist.

Ueber die Polyglycerin-Alkohole und die Anhydride derselben;

von *A. V. Lourenço* *).

Man weifs, dafs bei der Einwirkung des bromwasserstoffsauren Glycoläthers auf überschüssiges Glycol die Polyäthylen-Alkohole sich bilden; die Analogie liefs mich vermuthen, dafs bei der Einwirkung der Chlorwasserstoff-Verbindungen des Glycerins auf überschüssiges Glycerin in entsprechender Weise sich Polyglycerin-Alkohole bilden möchten; der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Ich theile hier einige

*) Compt. rend. LII, 359.

Einzelnheiten von den in dieser Beziehung ausgeführten Operationen mit.

Man sättigt eine gewisse Menge Glycerin, die mit einem Drittheil ihres Gewichtes an Wasser verdünnt und auf 100° erhitzt ist, mit Chlorwasserstoffgas; man fügt eine andere gleiche Menge Glycerin hinzu und erhitzt das Ganze in einem Kolben, welcher mit einer das Verdampfende condensirenden und zurückleitenden Kühlröhre versehen ist, 12 bis 15 Stunden lang in einem Oelbade auf 130°. Nachher unterwirft man das Product der Destillation. Was bis zu 150° übergeht, besteht aus Wasser, welches Chlorwasserstoff aufgelöst enthält und einige unlösliche Chlorverbindungen mit sich reifst; was unter gewöhnlichem Druck zwischen 150 und 275° übergeht, besteht aus zweifach-chlorwasserstoffsaurem Glycerinäther und aus den chlorwasserstoffsauren Aetherarten von Polyglycerin-Alkoholen. Die noch rückständige braune, sehr dicke, in der Kälte kaum fliefsende aber in der Hitze leicht bewegliche Flüssigkeit unterwirft man im luftverdünnten Raum, bei etwa 10^{mm} Druck, der Destillation; es läfst sich in dieser Weise eine bei diesem Druck zwischen 220 und 230° und eine andere zwischen 275 und 285° siedende Flüssigkeit isoliren.

Die zwischen 220 und 230° siedende Flüssigkeit ist sehr dick, kaum beweglich, unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem, löslich in heifsem Wasser, nach jedem Verhältnifs löslich in Alkohol. Die Analysen dieser Flüssigkeit führen zu der Formel

$$C_6H_{14}O_5 = \left\{\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_5;$$

die Einwirkung, bei welcher sie sich bildet, läfst sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left\{\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\\Cl\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_5 + HCl.$$

Diese Verbindung, welche durch die Verdichtung von 2 Mol. Glycerin zu einem einzigen unter Elimination von 1 Mol. Wasser entstanden ist, läfst sich, was ihre chemische Constitution betrifft, als Graham's Pyrophosphorsäure, Pelouze's Phosphoglycerinsäure und der von mir in einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung bearbeiteten Citroglycerinsäure analog betrachten, wie diefs die Formeln

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_5 \qquad \left.\begin{matrix}PO\\PO\\H_4\end{matrix}\right\}O_5 \qquad \left.\begin{matrix}PO\\C_3H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_5 \qquad \left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_6H_5O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_5$$

Pyrophosphorsäure — Phosphoglycerinsäure — Citroglycerinsäure

verdeutlichen. Ich bezeichne die neue Substanz als *Diglycerinalkohol* oder *Pyroglycerin.*

Die unter dem Druck von 10^{mm} zwischen 275 und 285° siedende Flüssigkeit ist der vorhergehenden in den äufseren Eigenschaften ähnlich, nur dafs sie noch consistenter und zäher ist. Ihre Analyse führt zu der Formel

$$C_9H_{20}O_7 = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\\C_3H_5\\H_5\end{matrix}\right\}O_7.$$

Sie entsteht durch die Verdichtung von 3 Mol. Glycerin unter Elimination von 2 Mol. Wasser. Diese Substanz ist dem Triäthylen-Alkohol, in der Reihe der Polyäthylen-Alkohole, analog. Sie scheint bei wiederholten Destillationen 1 Mol. Wasser zu verlieren und sich zu ihrem ersten Anhydrid

$$\left.\begin{matrix}(C_3H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$$

umzuwandeln.

Wenn diese Verbindungen übergegangen sind, steigt das Thermometer immer noch und man erhält, wie bei den Polyäthylen-Alkoholen, mehr und mehr verdichtete Producte, welche in dem luftleeren Raume bis zu 320° ohne bemerkbare Zersetzung überdestilliren.

Das unter gewöhnlichem Druck zwischen 170 und 270° Uebergegangene ist ein Gemische von einfach-chlorwasserstoffsaurem Pyroglycerinäther, welcher gegen 270° siedet, von zweifach-chlorwasserstoffsaurem Pyroglycerinäther, welcher gegen 230 bis 233° siedet, und von zweifach-chlorwasserstoffsaurem Glycerinäther. Man isolirt aus diesem Gemische die zwischen 230 und 270° übergehende Portion und behandelt sie mit in kleinen Mengen zugesetztem frisch geglühtem Kali, wobei man im Anfang der Operation den Kolben im Wasserbade auf 100° erhitzt; es findet dann lebhafte Einwirkung unter Bildung von Chlorkalium statt; man giefst die überstehende Flüssigkeit noch heifs, und bevor sich eine allzugrofse Menge des Salzes gebildet hat, ab, setzt ihr von neuem Kalistückchen zu, giefst die Flüssigkeit wiederum ab und unterwirft sie der Destillation. Was zwischen 245 und 255° übergeht, ist eine farblose klare ölige Flüssigkeit, weniger zähe als Glycerin; es löst sich in Alkohol und in Wasser nach allen Verhältnissen, ist aber unlöslich in Aether. Die Analysen dieser Substanz führen zu der Formel

$$C_6H_{12}O_4 = \left\{\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Diese Substanz, welche mit dem Glycid — einem noch nicht isolirten Körper, dessen Existenz aber durch Reboul's*) schöne Untersuchungen über das chemische Verhalten des Epichlorhydrins (des chlorwasserstoffsauren Glycids) aufser Zweifel gesetzt ist — isomer ist, steht zu dem Pyroglycerin in demselben Verhältnifs, wie das Glycid zu dem Glycerin:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 - H_2O = \left\{\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Glycid

$$\left.\begin{matrix} (C_3H_5)_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5 - H_2O = \left\{\begin{matrix} (C_3H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Pyroglycid.

*) Diese Annalen Suppl. I, 218.

Ich werde diese Substanz als *Pyroglycid oder Metaglycerin* bezeichnen. Zwei Modificationen der Metaphosphorsäure, die von Graham und die von Maddrell*), scheinen diesen beiden isomeren Substanzen zu entsprechen. Es ist übrigens unbestreitbar, dafs einige andere Modificationen der Metaphosphorsäure, welche durch Fleitmann und Henneberg**) beschrieben wurden, verdichtete, den Polyglycerin-Verbindungen oder den Anhydriden derselben analoge Producte sind. Die logische Auffassung ihrer Zusammensetzung wird mir, wie ich hoffe, gestatten, noch andere Verdichtungs-Derivate der Phosphorsäure darzustellen, und das allgemeine Gesetz ihrer Bildung auffinden helfen, welches die künstliche Darstellung unorganischer Verbindungen mit dreiatomigen Radicalen ermöglichen wird.

Noch eine andere Art, wie sich die Polyglycerin-Verbindungen erhalten lassen, verdient als theoretisch interessant Erwähnung. Glycerin verliert bei langsamer Destillation Wasser und zersetzt sich unter Schwärzung und Aufschäumen gegen 290°. Behandelt man das unter gewöhnlichem Druck zwischen 130 und 260° Uebergegangene mit Aether, so löst es sich theilweise; das ungelöst Bleibende, dessen Siedepunkt bei der Destillation im luftverdünnten Raume unter 10^{mm} Druck bis über 300° steigt, giebt Polyglycerin-Verbindungen.

Die natürlichste Erklärung dieser bemerkenswerthen Thatsache ist, dafs wahrscheinlich das Glycerin unter Verlust von 1 Mol. Wasser Glycid entstehen läfst, welches durch Vereinigung mit 1, 2 oder 3 Mol. Glycerin Polyglycerin-Verbindungen bildet, eben so wie das Aethylenoxyd durch Einwirkung auf 1, 2 oder 3 Mol. Glycol Polyäthylen-Alkohole sich bilden läfst. Die wichtige durch Reboul entdeckte That-

*) Diese Annalen LXI, 53.

**) Daselbst LXV, 304.

sache, dafs das Epichlorhydrin (chlorwasserstoffsaures Glycid) die Glycerinäther regenerirt, eben so wie das Aethylenoxyd durch directe Vereinigung mit Säuren die Glycoläther bildet, unterstützt diese Anschauungsweise in gewichtiger Weise.

Diese Thatsache giebt auch eine annehmbare Erklärung für die Bildung der drei Modificationen der Metaphosphorsäure, welche man durch Erhitzen des Phosphorsalzes (PO_5, NaO, AmO, HO) oder des sauren phosphorsauren Natrons (PO_5, NaO, 2 HO) auf 316° erhält, wie diefs die folgenden Gleichungen verdeutlichen:

$$\left.\begin{matrix}P\Theta\\Na\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 - H_2\Theta = \left|\begin{matrix}P\Theta\\Na\end{matrix}\right|\Theta_2 \text{ entspricht } \left|\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right|\Theta_2;$$

Saures phosphors. Natron — Graham's metaphosphors. Natron — Glycid

$$\left.\begin{matrix}P\Theta\\Na\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left|\begin{matrix}P\Theta\\Na\end{matrix}\right|\Theta_2 - H_2\Theta = \left|\begin{matrix}(P\Theta)_2\\Na_2\end{matrix}\right|\Theta_4 \text{ entspricht } \left|\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right|\Theta_4;$$

Maddrell's unlösl. metaphosphors. Natron — Pyroglycid

$$\left.\begin{matrix}P\Theta\\Na\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left|\begin{matrix}(P\Theta)_2\\Na_2\end{matrix}\right|\Theta_4 - H_2\Theta_2 = \left|\begin{matrix}(P\Theta)_3\\Na_3\end{matrix}\right|\Theta_6 \text{ entspricht } \left|\begin{matrix}(C_3H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right|\Theta_6.$$

Fleitmann u. Henneberg's metaphosphors. Natron — Triglycerin-Anhydrid.

Es sind diefs successive Verdichtungen, hervorgebracht durch directe Vereinigung der Metaphosphorsäure Graham's; diese Säure wirkt hier wie das Aethylenoxyd oder das Glycid.

Ueber einige Aethylätherarten der Polyglycerin-Alkohole;

von *Reboul* und *Lourenço* *).

Nach den Untersuchungen des einen von uns **) sind die Anhydride der Glycerinäther fähig, sich mit Säuren,

*) Compt. rend. LII, 401.

**) Diese Annalen Suppl. I, 218.

Wasser und Alkoholen zu vereinigen, und die Producte dieser directen Vereinigung sind Glycerinäther. Es wurde hierdurch wahrscheinlich, dafs bei der Einwirkung dieser Anhydride auf die Glycerinverbindungen selbst sich neue Substanzen bilden, welche dem Typus eines verdichteten Glycerins angehören, des Pyroglycerins*) nämlich, das zu dem gewöhnlichen Glycerin in derselben Beziehung steht wie der Diäthylenalkohol zu dem Glycol :

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_{10} = 2\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 - 2HO\,;\quad \left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6 = 2\left\{\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 - 2HO.$$

Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Erhitzt man Diäthylglycerin mit Epichlorhydrin (chlorwasserstoffsaurem Glycidäther) auf 200°, so vereinigt sich eine gewisse Menge dieser beiden Substanzen direct unter Bildung einer Verbindung, deren Analyse Zahlen gab, welche der Formel

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_4H_5)_2\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O_8 = \underset{\text{chlorwasserstoffs. Glycidäther}}{C_6H_5ClO_2} + \underset{\text{Diäthylglycerin}}{C_6H_6(C_4H_5)_2O_6}$$

entsprechen. Man sieht, dafs diefs der Diäthyl-chlorwasserstoffsaure Aether des Diglycerinalkohols ist. Er ist flüssig, ölartig, schwach gelb gefärbt, unlöslich oder wenig löslich in Wasser, löslich nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether. Sein spec. Gewicht ist = 1,11 bei 17°. Er siedet ohne erhebliche Zersetzung gegen 285°. Er brennt mit grüngesäumter Flamme.

Diese Substanz bildet sich auch (und zwar wurde sie in dieser Weise zuerst erhalten), wenn man ein Gemische von chlorwasserstoffsaurem Glycidäther und Alkohol in geschlossenem Gefäfse auf 200° erhitzt. Die hierbei vor sich gehende Einwirkung ist sehr complicirt; aufser Aethyl-chlorwasserstoffsaurem Glycerinäther und zweifach-chlorwasser-

*) Vgl. den vorhergehenden Aufsatz.

stoffsaurem und Diäthyl-Glycerinäther, welche in Folge einer bereits untersuchten secundären Reaction entstehen *), läfst sich die Bildung einer kleinen Quantität der Aetherart $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_4H_5)_2\\H\\Cl\end{matrix}\Big\}O_8$ nachweisen, welche sich durch directe Vereinigung des chlorwasserstoffsauren Glycidäthers mit einem Theil des Diäthylglycerins, auf welches er im Entstehungszustande einwirkt, bildet.

Diese, durch die oben erwähnte Synthese bestätigte Erklärung findet auch ihre Anwendung auf die Bildung eines zweiten Aethers des Diglycerinalkohols, eines Aethers dessen Entstehung bei der Einwirkung des chlorwasserstoffsauren Glycidäthers auf Natriumalkoholat beobachtet wird. Wenn alles Diäthylin, das hauptsächlichste Product dieser Einwirkung, übergegangen ist, so steigt das Thermometer rasch gegen 280°. Man sammelt das zwischen 280 und 300° Uebergehende besonders auf. Eine einzige Rectification dieses Productes genügt zur Isolirung einer bei etwa 290° siedenden Substanz, deren Analyse zu der Formel $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_4H_5)_3\\H\end{matrix}\Big\}O_{10}$ führt. Dieser Aether, welchen wir als Triäthyl-Pyroglycerinäther bezeichnen, ist farblos, ölartig, entzündlich, nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Sein spec. Gewicht ist = 1,00 bei 14°. Er wird durch kohlensaures Kali aus seiner wässerigen Lösung abgeschieden. Er kocht bei etwa 288 bis 290°. Mit 1 Aeq. Phosphorsuperchlorid behandelt gab er uns eine kleine Menge einer bei 275 bis 285° siedenden chlorhaltigen Flüssigkeit, die der Triäthyl-chlorwasserstoffsaure Aether des Diglycerinalkohols zu sein scheint.

*) Diese Annalen Suppl. I, 234.

Die Bildung des Triäthyl-Pyroglycerinäthers erklärt sich, wenn man beachtet, dafs der chlorwasserstoffsaure Glycidäther mit dem Natriumalkoholat zuerst Aethylglycid $C_6H_5(C_4H_5)O_4$ bildet, welches sich durch Vereinigung mit dem bei dem Natriumalkoholat vorhandenen freien Alkohol zu Diäthylglycerin umwandelt; durch Verbindung mit dem letzteren giebt dann das Aethylglycid den Triäthyläther des Diglycerinalkohols, welcher wiederum fähig ist sich mit demselben zu vereinigen und ein noch um einen Grad verdichteteres Product hervorzubringen.

Wenn nämlich bei der im Vorstehenden beschriebenen Operation das Thermometer auf 300° gestiegen ist, findet sich in dem Destillationsgefäfse noch ein stark gefärbter öliger Rückstand, welcher sich nicht ohne Zersetzung über freiem Feuer destilliren läfst. Läfst man aber die Destillation im luftverdünnten Raume vor sich gehen, so kann man leicht die Existenz eines constanteren Siedepunktes, bei etwa 200° wenn der Druck 10^{mm} beträgt, erkennen. Die hierbei übergehende Flüssigkeit ist schwach gelblich, klar, löslich in Wasser, nach allen Verhältnissen löslich in Alkohol und in Aether, von 1,022 spec. Gew. bei 14°. Bei der Analyse ergab sie Zahlen, welche der Formel $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_3\\(C_4H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O_{14}$ entsprechen, wonach diese Substanz der Tetraäthyläther des Triglycerinalkohols $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_3\\H_5\end{matrix}\right\}O_{14}$ ist.

Die im Vorstehenden besprochenen Thatsachen scheinen uns hinreichend, um die synthetische Bildung der Polyglycerin-Aether zu characterisiren; sie zeigen, bis zu welchem Punkte Reactionen, welche scheinbar die einfachsten sein müfsten, verwickelt werden, wenn es sich um mehratomige Verbindungen handelt, und zwar in Folge successive vor sich gehender Verdichtungen; endlich scheint uns die Un-

theilbarkeit der Formeln der von uns beschriebenen neuen Substanzen, namentlich der ersten, eine Controle abzugeben für die Formeln ihrer Typen, der Polyglycerin-Alkohole, und in einem gewissen Grade die Controle zu ersetzen, welche die Bestimmung der Dampfdichten abgeben könnte.

Ueber einige Aetherarten des Glycerins;

von *Denselben* *).

Setzt man 1 Aeq. Phosphorsuperchlorid in kleinen Portionen zu 1 Aeq. Diäthyl-Glycerinäther, so erfolgt lebhafte Einwirkung unter Entwickelung von Chlorwasserstoff; giefst man dann das resultirende Product allmälig zn einer Lösung von kohlensaurem Kali, um das Phosphoroxychlorid zu zerstören und die freie Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure zu neutralisiren, so scheidet sich ein höchst beifsend riechendes Oel aus, welches bei ein- oder zweimaliger Rectification eine bei 184° siedende Flüssigkeit liefert. Die Analyse dieser Flüssigkeit führt zu der Formel :

$$\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_5)_2 \\ Cl \end{matrix}\Big|O_2 = C_7H_{15}O_2Cl.$$

Diese Substanz ist somit der Diäthyl-chlorwasserstoffsaure Glycerinäther, entstanden in Folge einer Umsetzung, welche der bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf gewöhnlichen Alkohol vor sich gehenden ganz ähnlich ist :

$$\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_5)_2 \\ H \end{matrix}\Big\}O_2 + PCl_5 = \begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_5)_2 \\ Cl \end{matrix}\Big|O_2 + POCl_3 + HCl.$$

*) Compt. rend. LII, 466.

Diese Flüssigkeit ist unlöslich in Wasser, löslich nach jedem Verhältnifs in Alkohol und in Aether, von 1,005 spec. Gewicht bei 17°. Der Dampf derselben reizt das Geruchsorgan heftig und ruft Thränen hervor. Sie brennt mit grün gesäumter Flamme.

Durch eine concentrirte Lösung von Natriumalkoholat wird sie angegriffen; doch mufs man zur Vervollständigung der Einwirkung das Gemische in einer zugeschmolzenen Röhre während einiger Stunden auf 120° erhitzen. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols im Wasserbad setzt man Wasser zum Auflösen des Chlornatriums zu, und rectificirt die überstehende Flüssigkeit, wobei man das zwischen 180 und 190° Uebergehende besonders auffängt; dieses ist eine farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche ölige Flüssigkeit, deren Analysen der Formel

$$C_9H_{20}O_3 = \frac{C_3H_5}{(C_2H_5)_3}\Big|O_3$$

entsprechen. Sie ist Triäthyl-Glycerinäther, welchen man auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf mit Natrium behandelten Diäthyl-Glycerinäther erhält; doch läfst er sich auf die letztere Weise nicht ganz frei von Diäthyl-Glycerinäther darstellen, da die Einwirkung des Natriums auf die letztere Aetherart niemals eine ganz vollständige ist. Der Diäthyl-Glycerinäther liefs sich auch durch Waschen mit Wasser nicht beseitigen, in welchem derselbe löslich ist, während der Triäthyl-Glycerinäther sich in Wasser nicht löst; der letztere giebt den Diäthyl-Glycerinäther nicht an das Wasser ab.

Ein zweites allgemeineres Verfahren zur Darstellung von Glycerin-Aetherarten der dritten Reihe beruht auf der Vereinigung der Anhydride dieser Aetherarten, oder der Glycid-Aetherarten, mit den gewöhnlichen Aethern. Erhitzt man z. B. in geschlossenen Gefäfsen und bei 200° das Epichlorhydrin mit Bromäthyl, so vereinigt sich eine gewisse Menge dieser beiden Körper direct zu einer schweren, in Wasser

unlöslichen, in Alkohol und in Aether nach jedem Verhältnisse löslichen Flüssigkeit, welche bei etwa 186 bis 188° siedet und deren Geruch an den des Diäthyl-chlorwasserstoffsauren Glycerinäthers erinnert, jedoch viel weniger scharf ist. Die Analysen dieser Flüssigkeit führen zu der Formel :

$$C_5H_{10}O\,ClBr = \begin{matrix} C_3H_5 \\ C_2H_5 \\ ClBr \end{matrix}\Big\}O,$$

und die Bildung ging vor sich entsprechend der Gleichung :

$$\underset{\text{Epichlorhydrin}}{C_3H_5O\,Cl} + C_2H_5Br = \begin{matrix} C_3H_5 \\ C_2H_5 \\ ClBr \end{matrix}\Big\}O.$$

Diese Beispiele genügen, um die Bedingungen, unter denen sich Glycerinäther der dritten Reihe bilden, für welche die oben beschriebenen Substanzen als Typen gelten können und deren Homologe nach Belieben zu erhalten sind, zu characterisiren. Wir wollen noch hervorheben, was bei der Vergleichung der Siedepunkte der drei Aethyl-Aetherarten des Glycerins :

		Diff.
Aethyl-Glycerinäther	230°	37°
Diäthyl-Glycerinäther	193°	8°
Triäthyl-Glycerinäther	185°	

sich ergiebt. Die Substitution von Aethyl an die Stelle des letzten typischen Wasserstoffatoms des Glycerins erniedrigt den Siedepunkt nur um sehr wenig, um 8°, während die Substitution des zweiten Wasserstoffatoms den Siedepunkt um 37° und die des ersten ihn um 50° niedriger werden läfst.

Analyse der Mineralquellen von Wiesau in der Oberpfalz;

von *E. v. Gorup-Besanez.*

Die auf den Wunsch des gegenwärtigen Besitzers der Analyse unterworfenen Quellen des Otto-Bades bei Wiesau, am östlichen Abhange des Fichtelgebirges gelegen, geniefsen als Chalybokrenen schon lange eines wohlverdienten heilkräftigen Rufes, und wenn es ihnen bisher noch nicht gelungen ist, Heilung Suchende aus weiterer Ferne anzuziehen, so liegt diefs, wie die unten folgenden Resultate der Analyse zeigen, sicherlich nicht an ihrer Zusammensetzung, der zu Folge sie sich den kräftigsten Chalybokrenen würdig anreihen, und einer gröfseren Beachtung in ärztlichen Kreisen werth erscheinen dürften, als ihnen bisher zu Theil geworden.

Nachdem die Vorarbeiten im October 1858 an Ort und Stelle ausgeführt waren, wurde die Analyse selbst $18^{58}/_{59}$ in meinem Laboratorium vollendet. Von den analysirten Quellen: der *Otto-Quelle,* dem *Sprudel* und der *Wiesen-Quelle* werden die beiden ersteren getrunken und auch zu Bädern benutzt, während die erst kürzlich neugefafste Wiesenquelle nur zu Bädern Anwendung findet. Die Otto-Quelle wird auch versendet.

1) *Analyse der Otto-Quelle.*

Die Otto-Quelle ist in Holz gefafst. Es erheben sich aus ihr fortwährend Gasblasen, doch ist die Gasentwickelung eine mehr stofsweise. War die Quelle längere Zeit mit einem Deckel bedeckt gewesen, so ist beim Wegnehmen des Deckels ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrzunehmen. Das Wasser der Quelle, durch ein weifses Trinkglas betrachtet,

erscheint etwas opalisirend, perlt, riecht geschüttelt nach Schwefelwasserstoff, schmeckt dintenhaft und erfrischend, und wird durch Gallustinctur sogleich weinroth gefärbt; nach einigen Secunden schon geht das Weinroth in Schwarzblau über und es bildet sich ein schwarzblauer Niederschlag.

Lackmuspapier in die Quelle getaucht wird deutlich weinroth gefärbt; die Röthung verschwindet beim Trocknen des Papiers. Curcumapapier wird schwach gebräunt. Am 12. October 1858 $8^1/_2$ Uhr Morgens bei einer Lufttemperatur von 7,8° C. war die Temperatur der Otto-Quelle 10,8° C. Bei 15,6° C. wurde das specifische Gewicht des Wassers der Otto-Quelle = 1,00084 gefunden; hieraus berechnet sich dasselbe für die Quellentemperatur zu 1,0014.

Die Wassermenge der Otto-Quelle beträgt nach mehreren übereinstimmenden Versuchen $4^1/_2$ Mafs bayr. in der Minute. In den Abflufsröhren und dem Abflufsreservoir setzt dieselbe reichlich rothbraune Ocker ab, und auch in verschlossenen Flaschen bilden sich bald rothbraune Absätze.

Die qualitative Analyse ergab : An *Gasen* : Kohlensäure, Stickstoff, Sauerstoff und eine Spur Schwefelwasserstoff. — An *fixen Bestandtheilen* : a) in wägbarer Menge : Kali, Natron, Lithion, Bittererde, Kalk, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kieselerde, Chlor, Schwefelsäure, flüchtige Fettsäuren : Ameisensäure und Buttersäure, und harzartige in Alkohol lösliche organische Materie. — b) in Spuren : Thonerde, Ammoniak, Phosphorsäure, Arsen und Quellsatzsäure.

Jod, Brom, Fluor, Quellsäure und schwere Metalloxyde konnten nicht aufgefunden werden.

Die quantitative Analyse sämmtlicher Quellen wurde nach den gegenwärtig üblichen und in den analytischen Handbüchern beschriebenen Methoden vorgenommen. Zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren wurde das von Scherer bei der Analyse der *Brückenauer* Quellen (diese Annalen

Bd. XCIX, S. 257) eingeschlagene Verfahren in Anwendung gezogen.

2) Analyse des Sprudels.

Diese Quelle ist in Stein gefafst und es erheben sich aus ihr intermittirend reichliche und grofse Gasblasen, die das Quellenniveau in wallende Bewegung versetzen. Das Wasser ist vollkommen klar, schmeckt angenehm prickelnd und etwas weniger dintenhaft, wie jenes der Otto-Quelle. Alle übrigen Verhältnisse, wie Reaction, Verhalten gegen Gallustinctur u. s. w. stimmen mit jenen der Otto-Quelle überein.

Am 12. October 1858 um $8^1/_2$ Uhr Morgens bei einer Lufttemperatur von 7,8° C. war die Temperatur des Sprudels 9,25° C.

Das spec. Gewicht des Sprudels bei 16,25° C. wurde = 1,00034 gefunden, hieraus berechnet es sich für die Quellentemperatur 9,25° C. zu 1,0011.

Die qualitative Analyse ergab : An *Gasen* : Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff, während Schwefelwasserstoff gänzlich fehlte. — An *fixen Bestandtheilen* : Dieselben wie bei der Otto-Quelle. Flüchtige Fettsäuren waren zwar auch hier in Spuren vorhanden, es konnte aber ihre Menge nicht bestimmt werden. Auch die Menge der übrigen organischen Stoffe war hier sehr gering.

3) Analyse der Wiesenquelle.

Diese Quelle ist in Holz gefafst. Das Wasser derselben ist stark opalisirend, die Gasentwickelung schwächer wie bei den beiden anderen Quellen; Gallustinctur gab starke Eisenreaction. Schwefelwasserstoff war auch bei starkem Schütteln nicht wahrnehmbar. Der Geschmack der Quelle ist eisenhaft, die Reaction auf Pflanzenfarben wie bei den anderen Quellen.

Am 12. October um $8^1/_2$ Uhr Morgens bei einer Lufttemperatur von 6,4° C. war die Temperatur der Wiesenquelle 11,25° C.

Bei 13° C. wurde das specifische Gewicht der Wiesenquelle = 1,00043 gefunden. Sonach ist es bei 11,25° C., der Quellentemperatur, 1,0014.

Die qualitative Analyse wies dieselben Bestandtheile nach wie beim Sprudel. Flüchtige Säuren und Lithion wurden qualitativ nachgewiesen, doch standen keine zur Gewichtsbestimmung hinreichenden Mengen des Mineralwassers zu Gebot. Auch die indifferenten Gase wurden bei dieser Quelle nicht bestimmt.

Aus den durch die quantitative Analyse erhaltenen Zahlen berechnen sich folgende Zusammenstellungen :

Bestandtheile	I. Otto-Quelle		II. Sprudel		III. Wiesenquelle	
	In 10000 Grm.	In 1 Pfund = 7680 Gran	In 10000 Grm.	In 1 Pfund = 7680 Gran	In 10000 Grm.	In 1 Pfund = 7680 Gran
a) Fixe Bestandtheile :						
Schwefels. Kali	0,1526	0,1172	0,2148	0,1649	0,1483	0,1138
Schwefels. Natron	0,1326	0,1018	0,0293	0,0156	0,0406	0,0312
Chlornatrium	0,0281	0,0216	0,0298	0,0229	0,0276	0,0212
Ameisens. Natron	0,0102	0,0078	Spur	„	„	„
Butters. Natron	0,0033	0,0025	Spur	„	„	„
Kohlens. Natron	0,3801	0,2979	0,4935	0,3790	0,3209	0,2464
Kohlens. Lithion	0,0015	0,0011	0,0045	0,0034	Spur	„
Kohlens. Bittererde	0,5392	0,4151	0,4466	0,3429	0,5325	0,4089
Kohlens. Kalk	0,4114	0,3159	0,3673	0,2821	0,4178	0,3208
Kohlens. Eisenoxydul	0,7923	0,6085	0,5466	0,4198	0,4798	0,3674
Kohlens. Manganoxydul	0,0930	0,0714	0,0477	0,0366	0,0647	0,0497
Kieselerde	0,5633	0,4325	0,6301	0,4839	0,6236	0,4789
Harzartige organische Substanz	0,5214	0,4004	0,2199	0,1688	0,1554	0,1195
Summe der fixen Stoffe	3,6290	2,7937	3,0301	2,3199	2,8112	2,1578
b) Flüchtige Bestandtheile :						
Sogenannte freie Kohlensäure	18,1091	13,9078	18,2961	14,0794	17,2547	13,2525
Summe aller Bestandtheile	21,7381	16,7015	21,3262	16,3993	20,0658	15,4103
Wirklich freie Kohlensäure	17,1510	13,1719	17,4677	13,4141	16,4524	12,6354
c) Gase nach Volumina :						
Kohlensäure, sog. freie	95,85pC.	30,67 CZ.	96,3 pC.	30,8 CZ.	91,46pC.	29,3 CZ.
Kohlensäure, wirklich freie	90,5 pC.	28,9 CZ.	91,9 pC.	29,7 CZ.	87,2 pC.	27.9 CZ.
Indifferente Gase : N, O und HS	0,41 pC.	0,13 CZ.	0,85 pC.	0,27 CZ.	„	„

Eine im Jahre 1837 von Herrn Fikenscher ausgeführte Analyse der Otto-Quelle scheint nicht veröffentlicht zu sein. Aus einer mir mitgetheilten lithographirten Darstellung derselben geht jedenfalls so viel hervor, dafs die Otto-Quelle seit jener Zeit in Bezug auf ihre wichtigeren Bestandtheile keine wesentliche Zusammensetzungsänderung erfahren hat.

Fikenscher fand in einem bayerischen Civilpfund = 8988 Gran Otto-Quelle Mengen, die auf 10000 Gewichtstheile umgerechnet entsprechen :

Kohlensaurem Eisenoxydul	0,7955	0,7923
Kohlensaurem Kalk	0,4601	0,4114
Kohlensaurer Bittererde	0,6382	0,5392
Kohlensaurem Natron	0,5676	0,3801
Kieselerde	0,6173	0,5633
Gesammtmenge der fixen Stoffe . .	3,6060	3,6290.

Untersuchung des Wiesauer Mineralmoors. — Im Wasserauszuge desselben wurden gefunden : Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure, Spuren von Phosphorsäure, Ammoniak, Kali, Natron, Bittererde, Kalk, Eisenoxydul und Manganoxydul. Im salzsauren Auszuge : viel Eisenoxyd, sonst dieselben Bestandtheile wie im Wasserauszuge, aufserdem aber phosphorsaure Thonerde, Spuren von phosphorsaurem Kalk und Kieselerde. Schwere Metalloxyde und Arsenik konnten nicht nachgewiesen werden. In dem mit kohlensaurem Natron bereiteten Auszuge : beträchtliche Mengen von Huminsäuren, namentlich auch Geïnsäure. In dem mit Natron bereiteten Auszuge wurde Quellsatzsäure gefunden. — Zur Prüfung auf flüchtige organische Säuren wurden 10 Pfund trockene Erde mit Wasser der Destillation unterworfen. Das Destillat reagirte schwach sauer. Es wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, das saure Destillat mit Barytwasser

gesättigt und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt. Das Filtrat wurde hierauf im Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Weingeist behandelt, der den kleineren Theil desselben auflöste. Der Rückstand der weingeistigen Lösung gab mit Schwefelsäure übergossen Dämpfe vom unzweifelhaften Geruch der *Buttersäure.* Der in Weingeist unlösliche Theil der Barytsalze in Wasser gelöst gab auf das Deutlichste alle characteristischen Reactionen der *Ameisensäure.*

Die bei 100° C. getrocknete Moorerde gab bei einer Aschenbestimmung 9,322 pC. rothbraun gefärbter Asche.

Ueber festes Menthaöl des Handels;

von *Demselben.*

Unter der Bezeichnung festes Menthaöl ist neuerlichst ein Product über Hamburg und angeblich aus Japan stammend in den Handel gekommen, von welchem mein College Th. Martius mir eine Probe zum Zwecke einer näheren Untersuchung übergab.

Das Product stellte kleine, jedoch wohlausgebildete farblose durchsichtige Krystalle dar, deren Habitus mit dem der Krystalle des Bittersalzes auffallend übereinstimmt. Der Geschmack war brennend, der Geruch sehr penetrant und gleichzeitig an den der Krause- und Pfeffermünze erinnernd. Eine Probe auf Platinblech erhitzt verbrannte mit leuchtender rufsender Flamme und hinterliefs eine bedeutende Menge weifser, mit Säuren nicht brausender Asche. Das Product schmolz schon zwischen 30 bis 40° C. Bei etwa 80° C. zeigte

sich stofsweifses Kochen, ohne dafs etwas Erhebliches überging; es schied sich aber allmälig eine weifse Masse am Boden der Retorte aus, welche bei der Destillation starkes Stofsen verursachte. Das Thermometer stieg rasch auf 213° C. und es ging nun bei constant bleibendem Siedepunkte ein farbloses, in der Retorte krystallinisch erstarrendes Oel in Streifen über.

Der in der Retorte bleibende Rückstand war eine weifse Salzmasse, die sich leicht weifs brannte, dabei schwierig schmolz und in Wasser bis auf etwas rückständigen Sand vollkommen und ziemlich leicht löslich war. Die Analyse dieses Rückstandes ergab, dafs er nur aus *schwefelsaurer Magnesia* bestand.

Schmelzpunkt und Siedepunkt des organischen Antheils dieses Gemenges deuteten darauf hin, dafs er aus *Menthencamphor* bestand; in der That schmilzt der Menthencamphor bei 34° C. und siedet bei 213° C.

Die von Herrn Funk ausgeführte Analyse des rectificirten und wiederholt umgeschmolzenen Destillats bestätigte diese Voraussetzung.

0,2304 Grm. mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt gaben 0,6531 Kohlensäure und 0,2648 Wasser; diefs entspricht

				gefunden
20 Aeq.	Kohlenstoff	120	77,27	77,31
20 „	Wasserstoff	20	12,61	12,77
2 „	Sauerstoff	16	10,12	9,92
			100,00	100,00.

Die Menge des beigemengten Bittersalzes wurde = 13,66 pC. gefunden. Es geht daraus zur Genüge hervor, dafs die Beimengung eine absichtliche ist; auf welche Weise dieselbe geschieht, wäre noch zu ermitteln. Der Zweck dürfte wohl kaum ein anderer sein, wie der, dem Producte ein schönes krystallinisches Ansehen zu geben.

Vorläufige Notiz über das vierfach-nitrirte Formen (oder Vierfach-Nitrokohlenstoff);

von *L. Schischkoff.*

Man weifs, dafs das Trinitroacetonitril, indem dasselbe die Elemente des Wassers bindet, sich in Kohlensäure, Ammoniak und Nitroform (syn. dreifach-nitrirtes Formen) verwandelt (Compt. rend. XLV, 144; diese Annalen CIII, 364).

$$C_2X_3N + 2H_2O = CO_2 + NH_3 + CX_3H \text{ *).}$$

Das Nitroform ist eine starke Säure; sein Atom Wasserstoff läfst sich leicht durch Metalle, als: Kalium, Natrium, Ammonium, Zink, Quecksilber, Silber u. a., ersetzen, wodurch wahre Salze erhalten werden.

Andererseits kann derselbe Wasserstoff durch Brom und die Gruppe NO_2 ersetzt werden. Im ersten Fall wird Nitroform mit Brom einige Tage hindurch dem Einflufs des Sonnenlichtes ausgesetzt; die Mischung entfärbt sich nach und nach, indem sich Bromwasserstoff bildet und sich theilweise entwickelt. Nach beendigter Reaction wird der erhaltene ölartige Körper mit Wasser ausgewaschen.

Der auf diese Weise erhaltene Körper ist in Wasser etwas löslich, farblos, bis $+ 12^0$ flüssig, jedoch unter dieser Temperatur erstarrt er zu einer weifsen krystallinischen Masse. Für sich erhitzt wird er bei einer Temperatur von nahe 140^0 zersetzt; mit Wasser oder in einem Luftstrom kann er unzersetzt destillirt werden.

Noch leichter kann dieser Körper erhalten werden, wenn eine wässerige Lösung des Quecksilbersalzes, CX_3Hg, mit Brom behandelt wird. Die so erhaltene Bromverbindung hat folgende Zusammensetzung: CX_3Br.

*) C = 12. H = 1. S = 32. X = NO_2 = 46.

Da es mir gelungen war, den im Nitroform enthaltenen Wasserstoff durch Brom zu ersetzen, so erwartete ich, dafs derselbe Wasserstoff durch die Gruppe NO_2 zu ersetzen sei.

In der That wurde dieses Resultat sehr leicht erzielt, indem ich einen Strom Luft durch eine Mischung von rauchender Salpetersäure mit starker Schwefelsäure und Nitroform leitete und die Mischung auf 100° erhitzte. Es destillirte hierbei eine Flüssigkeit über, welche beim Verdünnen mit Wasser einen in letzterem unlöslichen ölartigen Körper ausschied. Die darüberstehende saure Flüssigkeit wurde abgegossen und der ölartige Körper so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis alle saure Reaction verschwunden war.

Der so erhaltene Körper kocht bei einer Temperatur von 126°, ohne sich dabei zu zersetzen. Er wurde über Chlorcalcium destillirt, um ihn zu trocknen.

Dieser neue Körper ist farblos, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, leichtbeweglich, und erstarrt bei + 13° zu einer weifsen krystallinischen Masse.

Er ist in Wasser unlöslich, dagegen in Weingeist und Aether leichtlöslich.

Die Analyse ergab für diesen Körper folgende Zusammensetzung : CX_4.

Dieser Körper ist merkwürdigerweise weit beständiger als Nitroform, da letzteres sich nicht ohne Zersetzung destilliren läfst.

Bei raschem Erhitzen des vierfach-nitrirten Formens explodirt dasselbe *nicht,* zersetzt sich jedoch unter Entwickelung einer grofsen Menge salpetriger Dämpfe.

Die neue Verbindung entzündet sich nicht bei Berührung mit einer Flamme; sobald jedoch eine glühende Kohle damit übergossen wird, so verbrennt die Kohle mit grofsem Glanz.

Vorläufige Notiz über das zweifach-nitrirte Acetonitril;

von *Demselben.*

Es ist bereits früher gezeigt worden, dafs das Trinitroacetonitril beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung Binitroammonyl bildet (Ann. ch. phys. [3] XLIX, 310; diese Annalen CI, 215):

$$\underbrace{C_2X_3N}_{\text{Trinitroacetonitril}} + 4\,H_2S = \underbrace{C_2X_2(NH_4)N}_{\text{Binitroammonyl.}} + 4\,S + 2\,H_2O.$$

Bei weiterer Untersuchung gelangte ich zu folgenden Resultaten:

Das Binitroammonyl ist nichts anderes als ein Ammoniaksalz einer neuen Säure, nämlich des Binitroacetonitrils: C_2X_2HN.

Diese Säure wird erhalten, indem man eine wässerige Lösung des Binitroammonyls, welche mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt ist, mit Aether schüttelt. Nachdem die ätherische Schicht abgegossen, wurde der Aether abgedampft, wobei eine dickflüssige, syrupartige Flüssigkeit zurückblieb, in welcher sich nach und nach farblose, durchsichtige, voluminöse Tafeln ausschieden. Diese Krystalle enthalten, nach den Ergebnissen einiger Analysen, Krystallwasser.

Es ist mir noch nicht gelungen, die Säure in reinem Zustande zu erhalten; jedoch regenerirte ich daraus das Binitroammonyl mittelst Ammoniak. Andererseits stellte ich aus dieser Säure die Kalium- und Silbersalze dar, welche analysirt wurden.

Beide Salze sind in Wasser löslich, krystallisirbar und haben folgende Zusammensetzung: C_2X_2KN, C_2X_2AgN.

Beim Behandeln des Binitroacetonitrils oder eines der Salze mit rauchender Salpetersäure wird leicht das Trinitroacetonitril regenerirt.

Alle diese Thatsachen beweisen die Existenz des Binitroacetonitrils und stellen seinen entschiedenen Säurecharacter fest.

Das Silbersalz explodirt unter dem Hammer heftig, ohne jedoch bei weitem die Empfindlichkeit des Knallsilbers in dieser Beziehung zu äufsern.

Bei Einwirkung des Broms auf das Silbersalz des Binitroacetonitrils in Gegenwart von Wasser bildet sich Bromsilber und ein ölartiges Product, welches wahrscheinlich nach folgender Formel zusammengesetzt ist : C_2X_2BrN.

Ich beabsichtige, die fernere Untersuchung dieses Gegenstandes bald zu unternehmen, glaube indessen nachstehenden Schlufs hier anführen zu dürfen.

Wenn man im Acetonitril, oder auch im Sumpfgas auf indirectem Wege einen Theil des Wasserstoffs durch die Gruppe NO_2 ersetzt, so ertheilt man den übrigen Atomen Wasserstoff einen metallischen Character, ohne dafs dadurch seine *metaleptischen* Charactere merklich verlöscht werden.

Die Gesammtheit dieser neuen Thatsachen und besonders die Entdeckung des Binitroacetonitrils sind nach meiner Meinung wichtige Stützen für die Annahme der rationellen Formel der Knallsäure, welche schon längst von Gerhardt vorgeschlagen und neuerdings von Kekulé vertheidigt wurde.

Directe Umwandlung der Kohlensäure in Ameisensäure;

von *Hermann Kolbe* und *Rudolf Schmitt.*

Schon vor mehreren Jahren hat der eine von uns vielfältige Versuche über die Umwandlung der Kohlensäure in fette Säuren angestellt, deren Ergebnisse damals (1858) in einer der Wetterauer Gesellschaft für Naturkunde von der Marburger naturforschenden Gesellschaft gewidmeten Gratulationsschrift zur Feier ihres 50jährigen Bestehens veröffentlicht sind. Die daselbst beschriebenen und andere spätere Versuche haben bezüglich der Erzeugung der Ameisensäure aus Kohlensäure kein befriedigendes Resultat gegeben, offenbar weil die Reduction der Kohlensäure durch Wasserstoff immer bei zu hoher Temperatur erstrebt wurde.

Von der festen Ueberzeugung durchdrungen, dafs die Kohlensäure, welche in der Pflanze so leicht Sauerstoff gegen Wasserstoff austauscht, auch künstlich in gleichem Sinne sich müsse reduciren lassen, und dafs vor Allem das erste Substitutionsproduct, die Ameisensäure, direct aus der Kohlensäure zu gewinnen sein werde, vereinigten wir uns unlängst zu gemeinschaftlichen Versuchen, mit dem festen Vorsatz, von dem Gegenstande nicht eher abzulassen, bis das Problem gelöst sei.

Gleich die ersten Versuche führten zum gewünschten Ziele. Die Umwandlung der Kohlensäure in Ameisensäure geschieht so überraschend leicht und unter so einfachen Verhältnissen, dafs man sich darüber wundern mufs, dafs dieselbe nicht schon längst beobachtet ist.

Kalium, unter einer mit lauwarmem Wasser abgesperrten und mit Kohlensäure fortwährend gefüllt gehaltenen Glasglocke auf einer flachen Schale in dünner Schicht ausge-

breitet, ist nach 24 Stunden in ein Gemisch von doppeltkohlensaurem Kali und ameisensaurem Kali umgewandelt:

$$2\,K + 2\,C_2O_4 + 2\,HO = KO.HC_2O_3 + \frac{KO}{HO}\Big|C_2O_4.$$

Die erhaltene schneeweifse Salzmischung wurde in der Kälte mit Schwefelsäure übersättigt, die vom ausgeschiedenen sauren schwefelsauren Kali abgegossene Flüssigkeit destillirt und das saure Destillat mit kohlensaurem Bleioxyd kochend neutralisirt. Aus der heifs filtrirten klaren Salzlösung krystallisirt beim Verdampfen chemisch reines ameisensaures Bleioxyd in langen glänzenden Nadeln aus. — Wenn auch bei obigem Procefs, wie man leicht begreift, viel mehr kohlensaures Kali entsteht, als sich aus jener Gleichung berechnet, so haben wir doch von einer einzigen Darstellung über vier Gramme reines ameisensaures Bleioxyd erhalten.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dafs die gewonnene Säure die characteristischen Eigenschaften der Ameisensäure besitzt, dafs sie Silberoxyd und Quecksilberoxyd leicht reducirt u. s. f., haben wir noch eine Analyse des Bleisalzes ausgeführt.

2,002 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,593 Kohlensäure und 0,1234 Wasser.

0,760 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,539 Bleioxyd und 0,029 Blei = 69,6 pC. Blei.

Die hieraus berechnete procentische Zusammensetzung ist die des ameisensauren Bleioxyds:

	berechnet		gefunden
Pb	103,6	69,7	69,6
C_2	12,0	8,1	8,1
H	1,0	0,7	0,7
O_4	32,0	21,5	—
	148,6	100,0.	

Wir haben uns durch einen Gegenversuch überzeugt, dafs Kalium unter einer mit atmosphärischer Luft gefüllter

Glocke über Wasser blofs zu Kalihydrat zerfliefst und keine Spur Ameisensäure liefert.

Natrium, der 24stündigen Einwirkung von Kohlensäure und Wasserdampf ausgesetzt, bildet auch Ameisensäure, doch wie es scheint in geringerer Menge als Kalium.

Bei der Electrolyse einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali wird am Wasserstoffpol *keine* Ameisensäure erzeugt.

Durch obigen Versuch ist abermals einer der Sätze, welche Liebig*) vor 15 Jahren mit prophetischem Geiste aussprach, experimentell bestätigt worden, und wir dürfen erwarten, dafs es in nicht ferner Zeit gelingen wird, auch die Alkohole und Zucker aus Kohlensäure zu erzeugen.

Wir sind darüber aus, zunächst weiter zu prüfen, wie sich die Alkohole oder die Haloïdverbindungen der Alkoholradicale gegen Kohlensäure und Natrium verhalten. Es steht zu erwarten, dafs auf diese Weise alle Fette und auch die aromatischen Säuren aus Kohlensäure künstlich sich darstellen lassen.

Ueber die aus Cyanbenzyl dargestellte Toluylsäure; von *S. Cannizzaro* **).

In meiner Abhandlung über die Umwandlung des Toluols zu Toluylsäure hatte ich darauf aufmerksam gemacht, dafs der Schmelzpunkt der aus Cyanbenzyl dargestellten Toluylsäure niedriger liegt als der der Noad'schen Toluylsäure.

*) Diese Annalen LVII, 337 ff.; vgl. Bd. CXIII, 296.

**) Compt. rend. LII, 966.

Strecker erhielt dann durch Spaltung der Vulpinsäure eine von ihm als *Alphatoluylsäure* bezeichnete Säure, welche mit Noad's Toluylsäure isomer ist und von der er vermuthete, dafs sie mit der von mir aus Cyanbenzyl dargestellten Säure identisch sei. Ich habe diese Vermuthung bestätigt gefunden.

Ich habe den Schmelzpunkt und den Siedepunkt von zwei Proben Toluylsäure bestimmt, deren eine aus Cyanbenzyl das aus Benzylalkohol, und deren andere aus Cyanbenzyl das aus Toluol bereitet war, dargestellt war. Diese beiden Proben ergaben den Schmelzpunkt 76°,5 und den Siedepunkt 265°,5, wie Strecker's Alphatoluylsäure.

Es giebt also zwei Arten Toluylsäure, eine als Alphatoluylsäure bezeichnete, welche durch Spaltung der Vulpinsäure und aus Cyanbenzyl entsteht, und eine andere, die sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cymol bildet.

Welche von diesen beiden Säuren ist nun die mit der Benzoësäure eigentlich homologe? Strecker vermuthet, dafs es die Alphatoluylsäure sei; meine, wenn auch noch unvollständigen, Versuche leiten mich zu der entgegengesetzten Schlufsfolgerung.

Ich habe nach Piria's Verfahren die Alphatoluylsäure in das entsprechende Aldehyd umgewandelt. Ich unterwarf ein Gemenge von alphatoluylsaurem und ameisensaurem Kalk der Destillation und erhielt ein Oel, in welchem eine sich mit zweifach-schwefligsaurem Natron zu einer gut krystallisirenden Verbindung vereinigende Substanz enthalten war. Ich habe mich davon überzeugt, dafs das Product der Destillation des alphatoluylsauren Kalks allein keine Spur von dieser Substanz enthält.

Die aus dieser Substanz und zweifach-schwefligsaurem Natron bestehende Verbindung krystallisirt aus wässerigem Alkohol sehr gut; ihre Analyse ergab mir Zahlen, welche mit der Formel $SNaHO_3$, C_8H_8O vollkommen übereinstimmen.

Man hat somit hier eine wahre chemische Verbindung von zweifach-schwefligsaurem Natron mit dem Aldehyd der Alphatoluylsäure C_8H_8O.

Ich suchte dieses Aldehyd zu isoliren, löste zu dem Ende die eben beschriebene Verbindung auf, setzte eine Lösung von kohlensaurem Kali zu und schüttelte mit Aether. Die ätherische Lösung wurde decantirt und abgedampft; als Rückstand blieb eine farblose zähe Substanz. Als diese, welche das Aldehyd der Alphatoluylsäure sein mufs, der Destillation unterworfen wurde, spaltete sie sich zu einem übergehenden farblosen Oel und einem beim Erhitzen sich zersetzenden Harz. Das überdestillirende Oel gab mit zweifach-schwefligsaurem Natron wieder eine Verbindung, die dem Anschein nach mit derjenigen, deren Zusammensetzung oben mitgetheilt wurde, identisch war, und wie diese letztere gab auch die jetzt wieder erhaltene Verbindung eine zähe Substanz, die sich bei der Destillation zersetzte.

Dieses Verhalten des Aldehyds der Alphatoluylsäure läfst mich daran zweifeln, dafs es mit dem Aldehyd der Benzoësäure homolog sei. Dieser Zweifel findet in dem folgenden Versuche noch weitere Bestätigung. Wäre die Alphatoluylsäure wirklich mit der Benzoësäure homolog, so müfste das Aldehyd der ersteren Säure bei der Oxydation wieder Alphatoluylsäure gaben. Ich habe aber gefunden, dafs bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die aus dem Aldehyd der Alphatoluylsäure und zweifach-schwefligsaurem Natron bestehende Verbindung eine Säure entsteht, welche bestimmt nicht mit der Alphatoluylsäure identisch ist; ihrer Krystallisation nach scheint sie mit Noad's Toluylsäure identisch zu sein.

Ich bin jetzt mit der Bereitung der letzteren Säure aus Cymol beschäftigt, um sie mit der bei der Oxydation des Alphatoluylsäure-Aldehyds erhaltenen Säure zu vergleichen und aus ihr das Aldehyd darzustellen, welches wirklich mit dem Benzoësäure-Aldehyd homolog ist.

Diese Untersuchungen scheinen mir einiges Licht auf die Beziehungen zu werfen, welche zwischen den zwei isomeren Toluylsäuren existiren.

Zur Geschichte der Zuckerbildung aus Leim; von *Hugo Schiff.*

Die von verschiedenen Forschern in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen über Zuckerbildung im Thierkörper, namentlich in der Leber, haben überzeugend dargethan, dafs der Zucker *nicht* aus von aufsen etwa mit der Nahrung eingeführten Amylaceen erzeugt und in der Leber blofs abgelagert wird, sondern dafs derselbe im Lebergewebe selbst aus einer amyloïden Substanz entsteht, welche letztere sehr wahrscheinlich aus der Spaltung eines eiweifsartigen Körpers hervorgeht. Von diesem Standpunkte aus mufste die künstliche Spaltung von Eiweifskörpern in Zucker und eine oder mehrere andere Verbindungen gewifs von Interesse sein, und die Chemiker und Physiologen haben die von Fischer und Boedeker im CXVII. Bande, Seite 111 dieser Annalen mitgetheilten Untersuchungen über Bildung von gährungsfähigem Zucker aus Leim, als eine Basis für künftige derartige Spaltungen, ohne Zweifel mit grofser Befriedigung aufgenommen.

In Anerkennung der Verdienste eines der wissenschaftlichen Laufbahn leider zu frühe entrissenen Forschers mufs indessen hier bemerkt werden, dafs jene Thatsache keineswegs neu ist, dafs dieselbe vielmehr schon vor sechszehn Jahren veröffentlicht wurde. Wir lesen nämlich auf Seite 244 des im Juni 1845 erschienenen zweiten Bandes von Gerhardt's Précis de chimie organique :

„J'ai remarqué, il y a quelques années, que si l'on fait bouillir „pendant quelques heures la gélatine animale avec de l'acide sulfurique „étendu, il se produit une quantité considerable de sulfate d'ammo„niaque en même temps qu'une matière sucrée, qui était probablement „du glucose; du moins, elle se decomposait comme lui, au contact de „la levûre de bière, en alcool et en acide carbonique.“

(Deutsche Ausgabe von Wurtz Bd. II, S. 364.)

Bern, den 5. März 1861.

Ausgegeben den 3. August 1861.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXIX. Bandes drittes Heft.

Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Innsbruck.

IV. Ueber das Galbanum;

von *P. Mössmer.*

Dr. Sommer hat in Zwenger's Laboratorium kürzlich gefunden, dafs das Galbanum, sowie mehrere andere Harze und Schleimharze, ein merkwürdiges Zersetzungsproduct, das Umbelliferon, liefert, welches dem Chinon isomer ist.

Einige Boobachtungen über das Galbanum, die Herr Ph. Mag. P. Mössmer gesammelt hat, sind darum in Rücksicht auf diesen krystallisirten Körper und als Ergänzung der älteren Untersuchungen vielleicht nicht ganz ohne Interesse.

I. Beim Destilliren des in Stücken zerschlagenen Galbanums mit Wasser aus einer Glasretorte erhält man etwa 7 Procent eines flüchtigen Oels von dem balsamischen Galbanumgeruch, welches bei der nächsten Rectification mit Wasser völlig farblos und ziemlich lichtbrechend erscheint.

Mit Chlorcalcium getrocknet und dann für sich destillirt zeigt es, wenn Platindraht in die Retorte gelegt wurde, bei 160° C. ein sehr constantes Sieden, und geht zwischen 160 und 165° fast ohne Rückstand über.

Die Parthie einer dritten Rectification, die zwischen 160 und 161° übergegangen war, wurde analysirt.

I. 0,3197 Grm. Substanz gaben 1,084 Grm. Kohlensäure und 0,3418 Grm. Wasser.

II. 0,2115 Grm. Substanz gaben 0,685 Grm. Kohlensäure und 0,2239 Grm. Wasser.

III. 0,1915 Grm. Substanz gaben 0,620 Grm. Kohlensäure und 0,202 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen nach ist das Galbanumöl mit dem Terpentinöl isomer.

	berechnet	I.	II.	III.
C_{10}	88,24	88,20	88,33	88,29
H_{16}	11,76	11,88	11,76	11,71.

Das spec. Gewicht wurde bei 9° C. zu 0,8842 gefunden.

Das Mittel aus 6 Versuchen ergab in einem Cylinder von 61^{mm} Höhe eine Ablenkung des polarisirten Strahls um 11°20′ nach rechts.

Daraus ergiebt sich die specifische Drehkraft = 0,1857. Der Brechungsexponent des Oels ist = 1,4542.

Bei der Behandlung mit trockenem Salzsäuregas färbt sich das Oel röthlich bis purpurroth und wird zuletzt undurchsichtig. In der Kälte scheiden sich dann nach einigen Tagen Krystalle einer Salzsäureverbindung aus, die abgeprefst und aus Alkohol umkrystallisirt einen starken cajeputähnlichen Geruch, im Uebrigen aber so vollständig die Verhältnisse der entsprechenden, aus Terpentinöl und anderen isomeren Kohlenwasserstoffen entstehenden Salzsäureverbindung zeigten, dafs es überflüssig schien, sie noch zu analysiren.

Mit verdünnter Salpetersäure übergossen und stehen gelassen färbte sich das Oel dunkel, allein es hatte sich noch nach mehr als 3 Monaten keine Krystallisation eingestellt.

II. Nach dem Abdestilliren des Oels hat man in der Retorte eine harzige Masse und eine trübe Flüssigkeit, die die gummösen, schleimigen und extractiven Bestandtheile

gelöst enthält, und die zu einer weichen klebrigen Masse eintrocknet. *)

Die harzige Masse wurde mehrmals mit Kalkmilch ausgekocht. Man erhält nach dem Filtriren dunkelgelb gefärbte Lösungen, die mit Salzsäure versetzt das Harz in weifslichgelben Flocken fallen lassen, die leicht auszuwaschen sind.

Es erweicht und schmilzt schon in der Wärme, löst sich in gewöhnlichem Aether völlig, in absolutem aber nicht ganz.

Die letztere Lösung ist dunkel goldgelb und hinterläfst beim Verdunsten das Harz als honiggelbe Masse, die nunmehr in Alkalien nicht völlig löslich ist. Auch Schwefelkohlenstoff löst es nur theilweise, Alkohol am leichtesten. Es ist nicht möglich gewesen, es in eine krystallisirte Form oder in krystallisirte Verbindungen überzuführen. Auch nitrirte oder bromirte Verbindungen zu erhalten gelang nicht.

---

*) Destillirt man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man ein trübes Destillat, welches sauer reagirt und einen fettsäureartigen, dabei schwach aromatischen Geruch besitzt. Sättigt man mit Soda, dampft, um eine Spur flüchtigen Oels zu verjagen, ein, zersetzt wieder mit Schwefelsäure und destillirt neuerdings, so läfst sich aus dem Destillat durch Sättigen mit Silberoxyd in der Hitze eine ziemliche Menge eines flockig krystallisirten weifsen Silbersalzes erhalten, welches sich nach der damit vorgenommenen Analyse als metacet-essigsaures erwies.

0,2812 Grm. (bei 100° getrockneter) Substanz gaben 0,178 Grm. Kohlensäure und 0,0635 Grm. Wasser.

0,300 Grm. (bei 100° getrockneter) Substanz gaben 0,1855 Grm. Silber.

$\left\{\begin{matrix} C_3H_5AgO_2 \\ C_2H_3AgO_2 \end{matrix}\right.$

	berechnet	gefunden
C	17,24	17,26
H	2,30	2,50
Ag	62,06	61,83.

Das durch Lösen in absolutem Aether und Wiederverdunsten des letzteren gereinigte, geschmolzene, völlig aschenfreie Harz gab bei der Analyse :

0,243 Grm. Substanz gaben 0,642 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

0,264 Grm. Substanz gaben 0,6965 Grm. Kohlensäure und 0,196 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen :	
C	72,05	71,93
H	8,00	8,24.

In gewöhnlichem Aether völlig lösliches Harz von anderer Bereitung gab C 71,60; H 8,44.

Johnston fand im Mittel von fünf Analysen :

C	73,9
H	8,4.

Eine concentrirte alkoholische Lösung des Harzes mit Salzsäure gesättigt und in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 100° erhitzt liefert als Zersetzungsproduct Umbelliferon. Es löst sich dasselbe bei der Behandlung des Röhreninhaltes mit Wasser, während sich eine braune Harzmasse abscheidet.

Zucker wurde in dieser Lösung nicht gefunden.

III. Das Umbelliferon wurde schon von Zwenger und Dr. Sommer auch durch trockene Destillation des Galbanumharzes gewonnen.*) Dieses so gereinigte Harz liefert es in beträchtlicher Menge. Das rohe Destillat ist ein grünblaues Oel von mildem aromatischem Geruch, in welchem sich oft schon im Retortenhalse Krystalle ansetzen. Gleichzeitig bildet sich bei der Destillation etwas Wasser. Das Oel erstarrt nach kurzer Zeit völlig zu einem Krystallbrei. Man trennt den öligen Theil von dem krystallinischen durch wie-

*) Chem. Centralblatt 1859, 370; diese Annalen CXV, 18.

derholtes Auskochen mit Wasser und Filtriren durch benetzte Filter.

Aus der Lösung krystallisirt das Umbelliferon bald heraus und ist nach dem Umkrystallisiren ganz weifs und völlig rein. Es gab in Uebereinstimmung mit den von Sommer gefundenen Zahlen :

0,1549 Grm. Substanz gaben 0,3786 Grm. Kohlensäure und 0,0534 Grm. Wasser.

	$C_6H_4O_2$	gefunden	Sommer (im Mittel)
C	66,67	66,65	66,60
H	3,70	3,83	3,83.

Der Beschreibung des Umbelliferons, die von diesen beiden Chemikern vorliegt, ist nichts hinzuzufügen.

Für die Formel desselben eine Stütze möchte ein bromirtes Derivat sein, welches in folgender Weise erhalten wurde :

In eine Lösung des Umbelliferons in schwachem Weingeist wurde so lange Brom eingetragen, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit einen Ueberschufs von Brom anzeigte. Das herausgefallene flockige Product wurde zuerst auf einem Filter vollständig mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann in einen Kolben gespült und mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol erhitzt. Der Alkohol ist gelbroth gefärbt, der Rückstand weifs, und dieser, in einer neuen Menge heifsen Alkohols gelöst, giebt beim Abkühlen schnell drusig verwachsene bräunliche Schüppchen.

Bromumbelliferon ist in Wasser ganz unlöslich. Die Lösung mit einem Alkali bewerkstelligt zeigt einen lichtgrünen Flächenschimmer, während sich das reine Umbelliferon durch einen schön blauen auszeichnet.

I. 0,3943 Grm. Substanz gaben 0,3925 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser.

II. 0,2691 Grm. Substanz gaben 0,268 Grm. Kohlensäure und 0,020 Grm Wasser.

III. 0,2271 Grm. Substanz gaben 0,3213 Grm. Bromsilber.

	$C_6H_2Br_2O_2$	I. u. III.	II.
C	27,06	27,14	27,16
H	0,75	0,95	0,82
Br	60,15	60,19	—

IV. Das bei der trockenen Destillation des gereinigten Harzes mit dem Umbelliferon zugleich übergehende blaue Oel kann man rein erhalten, wenn nach dem wiederholten Auskochen desselben mit Wasser die letzten Spuren Umbelliferon durch Behandlung mit ganz verdünnter Kalilauge weggenommen werden.

Der characteristische blaue Schiller, den die kleinsten Mengen Umbelliferon in alkalischer Lösung noch geben, ist ein Anhaltspunkt, wie lange man das Oel so zu waschen habe.

Als er ganz verschwunden war, wurde mit etwas angesäuertem Wasser das Alkali entfernt und zuletzt lange mit reinem Wasser behandelt.

Das Oel ist ziemlich dickflüssig und hat einen hohen Siedepunkt. Besser als durch Chlorcalcium entfernt man die anhängende Feuchtigkeit dadurch, dafs man es in einer Retorte, die mit einem Aspirator verbunden ist, so lange auf 110° erhitzt, als sich noch ein Beschlag von Wasser im Halse zeigt.

Es wurde dann rectificirt, die ersten und letzten Parthieen entfernt und die mittlere für sich aufgefangen.

Diese wurde nochmals mit eingesenktem Thermometer umdestillirt.

Man erhielt so ein prächtig blaues Oel, von so rein und tief azurblauer Farbe, wie sie eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd zeigt.

Weingeist löst es mit derselben schönen Farbe. Es läfst sich über Aetzkalk rectificiren, ohne sie zu verlieren. Alkoholische Eisenchloridlösung verwandelt sie in lichtgrün. Salpetersäure färbt das Oel in der Kälte gelbroth, beim Erhitzen dunkler.

Brom verharzt es unter starker Bromwasserstoffentwickelung. In Aetzalkalien ist es ganz unlöslich und behält die Farbe.

Durch Schwefelsäure wird es braungelb.

Der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmack ebenso, dann etwas kratzend und hinterher stark bitter. In einer Kältemischung wird es sehr dickflüssig, ohne aber zu erstarren.

Sein Siedepunkt liegt bei 289° C.

Als man das Oel in einer langen Glasröhre, in die ein Thermometer tauchte, kochte, beobachtete man, dafs anfangs das Thermometer bis 264, dann auf 273° stieg und dabei seine blaue Farbe in eine dunkelgrüne änderte. Ebenso wurden die früher blauen Dämpfe grünlich; das Thermometer erreichte endlich 289° und stellte sich, während es seiner ganzen Länge nach den heifsen Dämpfen ausgesetzt war, völlig ein.

Bei dieser Temperatur destillirte es dann auch aus einer Retorte über, und zwar mit der schönsten blauen Farbe. Die Analysen sind mit zwei Oelen verschiedener Bereitung ausgeführt, die beide, auch ohne zuvor länger erhitzt gewesen zu sein, bei 289 bis 290° abdestillirt waren.

I. 0,2188 Grm. Substanz gaben 0,6722 Grm. Kohlensäure und 0,2066 Grm. Wasser.

II. 0,1971 Grm. Substanz gaben 0,6049 Grm. Kohlensäure und 0,187 Grm. Wasser.

III. 0,2550 Grm. Substanz gaben 0,782 Grm. Kohlensäure und 0,2375 Grm. Wasser.

IV. 0,2398 Grm. Substanz gaben 0,7373 Grm. Kohlensäure und 0,2223 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen :			
	I.	II.	III.	IV.
C	83,78	83,70	83,63	83,85
H	10,49	10,57	10,35	10,30.

Die einfachste, diesen Zahlen entsprechende Formel ist $C_{20}H_{15}O$ oder $C_{20}H_{30}O$, welche verlangt :

C	83,91
H	10,49
O	5,60.

Dafür, dafs die Formel dieses Oels C_{20} oder ein Multiplum davon enthält, scheint zu sprechen, dafs durch Behandlung desselben mit Kalium oder Natrium ein farbloses Oel erhalten wird, dessen Analysen auf die Formel $C_{20}H_{30}$ passen.

Die Operation wurde in einer aufrechtstehenden Retorte vorgenommen, und das Kochen mit dem Metall so lange unterhalten, bis die Farbe des Destillats ganz verschwunden war.

Der Retorteninhalt wird gelbbraun, das abdestillirende Oel ist farblos, besitzt einen schwachen, kräuterartigen Geruch, und einen milden, gar nicht brennenden Geschmack.

Es siedet ziemlich constant bei 254° und löst sich in absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether.

Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht verändert, Brom wirkt heftig ein.

I. 0,190 Grm. Substanz gaben 0,6176 Grm. Kohlensäure und 0,1938 Grm. Wasser.

II. 0,2738 Grm. Substanz gaben 0,8918 Grm. Kohlensäure und 0,2745 Grm. Wasser.

	berechnet	I.	II.
C_{20}	88,88	88,65	88,83
H_{30}	11,12	11,33	11,14.

Die Formeln $C_{20}H_{30}O$ für das blaue Oel, und $C_{20}H_{30}$ für den Kohlenwasserstoff drücken die einfache Beziehung der beiden Körper zu einander aus, welche die eines Alkohols zu seinem Hydrür ist.

Zwischen diesen beiden steht das Product der Behandlung des blauen Oels mit wasserfreier Phosphorsäure.

Beim Erwärmen damit entfärbt es sich ziemlich schnell und beim Destilliren erhält man ein gelbliches Oel mit einem schwach bläulichen Schimmer.

Nach dem Rectificiren siedet es bei 250 bis 253°.

Sein Geruch ist wenig verschieden von dem mit Kalium behandelten Oel.

0,3514 Grm. Substanz gaben 0,1195 Grm. Kohlensäure und 0,3401 Grm. Wasser.

0,2589 Grm. Substanz gaben 0,8235 Grm. Kohlensäure und 0,2514 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen :	
C	86,88	86,75
H	10,75	10,78.

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{29}\\C_{20}H_{29}\end{matrix}\right\}O$ verlangt :

C	86,66
H	10,47.

Somit wäre dieses Oel gegenüber dem blauen im Verhältnifs eines Aethers zum Alkohol.

$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{29}\\H\end{matrix}\right\}O$ blaues Oel.

$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{29}\\C_{20}H_{29}\end{matrix}\right\}O$ Product der Phosphorsäurebehandlung.

$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{29}\\H\end{matrix}\right\}$ Product der Behandlung mit Natrium.

Man kennt bis jetzt aufser dem Chamillenöl wenige Oele von so eigenthümlicher blauer Farbe, wie die des Galbanumöls. Das Chamillenöl, im Geruch und den übrigen Eigenschaften dem Galbanumöl sehr ähnlich, besteht nach Bornträger*) aus :

C	79,8	79,8	79,5	78,2
H	10,0	10,6	10,8	—

und es ist immerhin zu beachten, dafs diese Zahlen sich der Formel $C_{20}H_{32}O_2$, die sich von der des blauen Galbanumöls um H_2O unterscheiden, nähern.

Sie verlangt : C 78,9; H 10,5.

---

*) Diese Annalen XLIX, 243.

Es treten aufser dem Umbelliferon, dem blauen Oel und einer kleinen Menge Wasser keine wesentlichen Producte bei der Zersetzung des gereinigten Galbanumharzes durch Hitze auf.

Einen Schlufs aus diesen Zersetzungsproducten auf die Zusammensetzung des Harzes selbst zu ziehen, kann natürlich nur einen ungefähren Werth haben, da dieses keine brauchbaren Verbindungen eingeht, oder in eine Form zu bringen wäre, die eine so ermittelte Formel controliren könnte.

Man hätte aber annäherungsweise vielleicht:

$$\underbrace{C_{26}H_{28}O_5}_{\text{Harz}} = \underbrace{C_{20}H_{30}O}_{\text{blaues Oel}} + \underbrace{C_6H_4O_2}_{\text{Umbelliferon.}} + 2\,H_2O$$

	berechnet	gefunden		Johnston
C_{26}	72,5	72,0	71,9	73,9
H_{28}	8,8	8,0	8,2	8,4
O_5	18,7			
	100,0.			

Setzt man in dem Harz einen kleinen Ueberschufs an Sauerstoff voraus, so würden die Zahlen ziemlich genau mit dieser Formel stimmen.

Hlasiwetz.

V. Ueber die Guajakharzsäure und das Pyroguajacin; von *H. Hlasiwetz.*

Der CXI. Band dieser Annalen enthält (Seite 183) eine vorläufige Mittheilung über einen neuen krystallisirbaren Bestandtheil des Guajakharzes, dessen weitere Untersuchung ich im Verein mit Dr. v. Gilm ausgeführt habe.

Ueber die Darstellung des Körpers, der die Natur einer schwachen Säure besitzt, ist schon berichtet. Das ange-

gebene Verfahren hat sich auch in der Folge als zweckmäfsig bewährt.

Nachdem über die Formel der „*Guajakharzsäure*“, (so möge dieselbe zum Unterschiede von der Guajaksäure Thierry's bezeichnet werden), die zunächst als Kaliverbindung erhalten wird, einige Anhaltspunkte vorlagen, schien die zuerst nur empirisch als passend gefundene Kalimenge, mit der man eine Guajakharzlösung zu mischen hat, etwas zu hoch gegriffen, und sie wurde bei einigen späteren Versuchen probeweise um ein Drittel vermindert.

Die Ausbeute wurde allerdings dadurch kaum geringer, allein das abgeschiedene Kalisalz war dann nicht von jener Reinheit und Weifse, wie früher.

Es nahm beim Auswaschen eine schwache Bläuung an, und lieferte bei der Zersetzung mit Säuren einen Körper, der, so gut krystallisirbar er auch war, doch durch eine blaue Farbenreaction mit Eisenchlorid und Chlorwasser eine Verunreinigung beurkundete, die ihm fremd sein soll.

Eine andere gute Methode, die noch leichter, wenn auch etwas weniger reichlich ein reines Product liefert, besteht darin, dafs man das gepulverte Harz mit der Hälfte seines Gewichts zu Milch gelöschtem Kalk eine halbe Stunde lang kocht, dann das Flüssige abseiht, den Rückstand trocknet und in einem Verdrängungsapparat mit heifsem Alkohol auszieht.

Von der lichtgelben Tinctur (die an der Luft leicht grün wird und defshalb am besten in mit Kohlensäure gefüllten Gefäfsen weiter behandelt wird) zieht man den Alkohol ab und löst den Rückstand in warmer Natronlauge von 1,3 spec. Gew.

Beim Abkühlen erhält man einen Brei des Natronsalzes, welches zwischen Leinwand in einer Presse trocken gepreſst wird. Es wird dann zerrieben, unter Zusatz von Natronlauge

aus Wasser umkrystallisirt, und das so gereinigte Salz mit Salzsäure zersetzt.

Die weitere Reinigung der Harzsäure kann man verschieden ausführen. Alkohol löst sie sehr leicht und die Lösung krystallisirt defshalb langsam. Die Krystalle bleiben warzig, klein, und sind von der Mutterlauge schwer ganz zu befreien. Schöner erhält man sie aus concentrirter Essigsäure, in der sie sich beim Erwärmen auch mit Leichtigkeit löst.

Nach kurzer Zeit bilden sich in solcher Lösung strahligkugelige Krystallansätze, und weiterhin erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Haufwerk concentrisch gruppirter Nadeln, die nicht weich, wie die aus Alkohol erhaltenen schuppigen Krystalle, sondern spröde sind.

Sie wurden auf feiner Leinwand von der Mutterlauge befreit, zuerst mit starker, dann schwächerer Essigsäure, endlich mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction gewaschen; waren farblos aber auch geruchlos, während die aus Alkohol krystallisirte leicht einen schwachen Vanillegeruch behält.

Versetzt man eine verdünnte alkoholische Lösung der Harzsäure mit Wasser, so dafs die Flüssigkeit nur milchig wird und nicht schon Harzklümpchen abscheidet, so verwandelt sich diese Trübung über Nacht in schöne glänzende dünne Blättchen.

In derselben Weise krystallisirt eine mit Wasser sehr verdünnte alkoholische Lösung der Kali- oder Natronsalze, die mit Salzsäure bis zur milchigen Trübung versetzt wurde.

Am besten eignet sich zur Reinigung immer das weiter unten beschriebene Natronsalz, welches man durch wiederholtes Umkrystallisiren blendend weifs herstellen kann.

Als äufsere Anhaltspunkte der Reinheit der Säure mufs man verlangen, dafs sie an der Luft liegend sich nicht

verändert und grünlich wird, dafs sie in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Eisenchloridlösung versetzt durchaus keine blaue, sondern eine grasgrüne Färbung zeigt, dafs die alkoholische Lösung mit Chlorwasser versetzt sich nicht bläut oder grünt, und dafs die mit Wasser zu einer Milch verdünnte Lösung auf Zusatz einiger Tropfen rother Salpetersäure nicht gebläut wird.

Die Krystalle der Guajakharzsäure schmelzen zwischen 75 und 80° C. und erstarren unmittelbar nach dem Schmelzen wieder krystallinisch. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt bleibt die Masse harzartig. Auf Platin verbrennen sie mit leuchtender Flamme ohne Rückstand. Die Analysen mufsten immer in einem andauernden Strom Sauerstoff beendigt werden, sonst waren die Resultate im Kohlenstoff ungenau.

I. 0,276 Grm. Substanz gaben 0,733 Grm. Kohlensäure und 0,1941 Grm. Wasser.

II. 0,2356 Grm. Substanz gaben 0,6245 Grm. Kohlensäure und 0,1667 Grm. Wasser.

III. 0,2307 Grm. Substanz gaben 0,6150 Grm. Kohlensäure und 0,162 Grm. Wasser.

IV. 0,2263 Grm. Substanz gaben 0,6043 Grm. Kohlensäure und 0,162 Grm. Wasser.

V. 0,2261 Grm. Substanz gaben 0,6023 Grm. Kohlensäure und 0,1647 Grm. Wasser.

VI. 0,2393 Grm. Substanz gaben 0,6331 Grm. Kohlensäure und 0,1727 Grm. Wasser.

VII. 0,2482 Grm. Substanz gaben 0,6642 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	72,43	72,29	72,70	72,52	72,65	72,15	72,98
H	7,81	7,86	7,80	7,95	8,09	8,01	7,83 *).

*) Von den vielen Verbrennungen, die gemacht wurden, halten wir die mit den höchsten Kohlenstoffgehalten für die richtigsten. Die übrigen differiren von diesen um $^1/_2$ bis 1 pC. Der Wasserstoff ist immer ziemlich derselbe.

Die Substanzen waren von verschiedenen Bereitungen, und es zeigte sich auch, dafs solche, die mit Eisenchlorid sich mehr

Diese Zahlen lassen mehrere Formeln zu, von denen $C_{20}H_{26}O_4$ am besten auch der Zusammensetzung der untersuchten Salze entspricht. Dieselbe verlangt:

C_{20}	240	72,72
H_{26}	26	7,87
O_4	64	19,41
	330	100,00.

Guajakharzsaure Salze. — Die Säure verbindet sich in zwei Verhältnissen mit den Basen und giebt neutrale und saure Salze.

Für die Analyse brauchbar sind vornehmlich die der Alkalien, die wenigstens krystallisirt zu erhalten sind.

Die der alkalischen Erden und Metalloxyde sind amorphe Niederschläge.

Es sind aber selbst die krystallisirten Alkaliverbindungen nicht ganz leicht rein zu erhalten, denn sie sind sehr zersetzlich, und die krystallisirte Form, ihre Weifse und äufsere scheinbare Reinheit bürgen nicht immer dafür, dafs man es nicht mit Gemischen beider Arten von Salzen zu thun hat.

Bei aller Sorgfalt, die auf die Darstellung und Reinigung verwendet wurde, waren darum kleine Differenzen in den Analysen nicht hintanzuhalten.

Die neutralen Salze sind von gleichbleibender Zusammensetzung nur bei einem Ueberschufs freien Alkali's zu erhalten. Sie zersetzen sich schon beim Erhitzen ihrer Lösung, und liefern beim Kochen saure Salze.

Die Lösung der sauren Salze zersetzt sich beim Sieden weiter, und setzt dann Gemische von saurem Salz mit freier Säure ab, die oft noch ein krystallinisches Aeufsere besitzen.

---

bläuen als grünen, etwas kohlenstoffärmer sind. Sie wurden vor der Analyse geschmolzen, oder in einem bis in die Nähe ihres Schmelzpunktes erwärmten Luftstrome getrocknet.

Alle untersuchten Salze enthalten Wasser, welches sie erst durch anhaltendes Trocknen in einem Luftstrome bei je nach der Art des Salzes verschieden hohen Temperaturen (120 bis 150°) völlig verlieren.

Neutrales Kalisalz. — Es fällt auf Zusatz einer alkoholischen Kalilösung zu einer alkoholischen Lösung der Säure als copiöser, undeutlich krystallinischer Niederschlag, den man schnell auf einem Filter mit kaltem starkem Alkohol wascht und preſst. Wässerige Kalilösung, wenn sie nicht zu concentrirt ist, löst die Säure in der Hitze auf, und nach dem Abkühlen fällt das Salz in feinen Krystallen heraus, die unter dem Mikroscop drusig gruppirte Schüppchen darstellen.

Aus ganz concentrirter Kalilauge und der Säure entsteht ein Brei der Kaliverbindung, die, wenn man erwärmt und Weingeist bis zur klaren Lösung hinzufügt, nach dem Erkalten in feinen Schuppen oder Blättchen erhalten wird.

a. bei 100° getrocknet.

I. 0,2275 Grm. Substanz gaben 0,4535 Grm. Kohlensäure und 0,1341 Grm. Wasser.

II. 0,2768 Grm. Substanz gaben 0,5560 Grm. Kohlensäure und 0,158 Grm. Wasser.

III. 0,3142 Grm. Substanz gaben 0,1212 Grm. schwefelsaures Kali.

	$C_{20}H_{24}K_2O_4 + 2H_2O$		I.	II.	III.
C_{20}	240	54,30	54,36	54,78	—
H_{28}	28	6,33	6,54	6,34	—
K_2	78	17,66	—	—	17,28
O_6	96	21,71	—	—	—
	442	100,00.			

I. 0,333 Grm. dieses Salzes verloren bei 140° 0,0272 Grm. Wasser.

II. 0,290 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1235 Grm. schwefelsaures Salz.

Der Krystallwassergehalt berechnet sich zu 8,14 pC.
gefunden 8,16 pC.

Der Kaligehalt des trockenen Salzes ist berechnet 23,15 pC.
gefunden 23,00 pC.

b. Ein Salz von anderer Bereitung ergab nach dem Trocknen bei 100°:

0,2823 Grm. Substanz gaben 0,5417 Grm. Kohlensäure und 0,1590 Grm. Wasser.

0,2946 Grm. Substanz gaben 0,109 Grm. schwefelsaures Kali.

	$C_{20}H_{24}K_2O_4 + 3H_2O$		gefunden
C_{20}	240	52,17	52,33
H_{30}	30	6,52	6,26
K_2	78	16,99	16,58
O_7	112	24,32	—
	460	100,00.	

0,400 Grm. Substanz bei 140° getrocknet gaben 0,165 Grm. schwefelsaures Kali.

Berechneter Kaligehalt	23,15
Gefunden	22,30.

Bei der trockenen Destillation liefert das Kalisalz eine grofse Menge schwerer weifser uncondensirbarer Dämpfe, etwas Wasser und eine kleine Menge eines brenzlichen Oels.

Saures Kalisalz. — Erhält man eine Lösung des neutralen Salzes in verdünntem Alkohol einige Zeit im Sieden, so bildet sich nach dem Abkühlen eine krümlich-pulverigé Krystallisation des sauren Salzes, das auf einem Filter mit kaltem Alkohol gewaschen wird.

Das Salz läfst sich auch erhalten durch Vermischen einer Lösung der Säure in schwachem Weingeist mit einer Lösung von kohlensaurem Kali. Der entstandene Niederschlag wird mit der Flüssigkeit erhitzt, und so lange verdünnter Alkohol zugesetzt, bis das Ganze klar gelöst ist.

Beim Abkühlen fällt die Verbindung als ein undeutlich krystallinischer Niederschlag heraus, der mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Papier abgeprefst wird.

0,3212 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,7234 Grm. Kohlensäure und 0,2082 Grm. Wasser.

0,4189 Grm. Substanz gaben 0,0921 Grm. schwefelsaures Kali.

	$C_{20}H_{25}KO_4 + H_2O$		gefunden
C_{20}	240	62,17	61,42
H_{27}	27	6,99	7,20
K	39	10,10	9,83
O_5	80	20,74	—
	386	100,00.	

Dasselbe Salz bei 120° getrocknet verlor 0,010 Grm. Wasser.

Berechneter Wassergehalt	4,66
Gefundener Wassergehalt	4,80.

Das neutrale Kalisalz zersetzt sich bei längerem Kochen seiner Lösung in wässerigem Weingeist. Es scheidet dann in der Kälte einen pulverigen, mitunter krystallinischen Niederschlag aus, der, je nach der Dauer des Kochens und je nach dem Alkoholgehalt der Flüssigkeit, einen sehr wechselnden, bis zu 8 pC. verminderten Kaligehalt zeigen kann und ein Gemisch ist von wenig freier Säure und viel neutralem Salz.

In der Lösung befindet sich freies Alkali.

Neutrales Natronsalz. — Eine weingeistige Lösung der Säure wird von einer alkoholischen Natronlösung sofort reichlich gefällt. Setzt man noch etwas überschüssiges Natron hinzu, erhitzt das Ganze, und fügt nun so viel Wasser zu bis eine klare Lösung entsteht, so erfüllt sich diese nach dem Filtriren bald mit schönen glänzenden Krystallblättchen des neutralen Natronsalzes.

Die anderen, beim entsprechenden Kalisalz angegebenen Verfahrungsweisen liefern das Salz gleichfalls.

Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist mufs immer etwas überschüssiges Natron zugegen sein, sonst erhält man vornehmlich saures Salz.

I. 0,2455 Grm. Substanz gaben (bei 100° getrocknet) 0,5222 Grm. Kohlensäure und 0,1507 Grm. Wasser.

II. 0,221 Grm. Substanz gaben (bei 100° getrocknet) 0,4705 Grm. Kohlensäure und 0,1365 Grm. Wasser.

III. 0,2040 Grm. Substanz gaben (bei 100° getrocknet) 0,0725 Grm. schwefelsaures Natron.

IV. 0,3180 Grm. Substanz gaben (bei 100° getrocknet) 0,1125 Grm. schwefelsaures Natron.

	$C_{20}H_{24}Na_2O_4 + 2H_2O$		I.	II.	III.	IV.
C_{20}	240	58,29	58,01	58,06	—	—
H_{28}	28	6,83	6,82	6,86	—	—
Na_2	46	11,22	—	—	11,50	11,45
O_6	96	23,66	—	—	—	—
	410	100,00.				

Nach dem Trocknen bei 120° :

0,2455 Grm. Substanz gaben 0,0925 Grm. schwefelsaures Natron.

0,2133 Grm. Substanz gaben 0,0820 Grm. schwefelsaures Natron.

Natriumgehalt des wasserfreien Salzes : berechnet 12,30

Natriumgehalt des wasserfreien Salzes : gefunden 12,25 bis 12,45.

Saures Natronsalz. — Das trockene neutrale Natronsalz löst sich in einem Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Weingeist in der Siedehitze vollständig auf. Aus der erkaltenden Flüssigkeit fallen schöne kleine glänzende Krystallblättchen des sauren Salzes, während die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt.

0,2328 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,555 Grm. Kohlensäure und 0,159 Grm. Wasser.

0,311 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,059 Grm. schwefelsaures Natron.

	$C_{20}H_{25}NaO_4 + H_2O$		gefunden
C_{20}	240	64,86	65,01
H_{27}	27	7,29	7,58
Na	23	6,21	6,14
O_5	80	21,64	—
	370	100,00.	

0,2844 Grm. bei 120° getrocknet verloren 0,0114 Grm. Wasser.

Berechneter Wassergehalt 4,86

Gefundener Wassergehalt 4,01.

0,2914 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,7256 Grm. Kohlensäure und 0,200 Grm. Wasser.

0,306 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,0604 Grm. schwefelsaures Natron.

	$C_{20}H_{25}NaO_4$		gefunden
C_{20}	240	68,18	67,91
H_{25}	25	7,10	7,62
Na	23	6,53	6,39
O_4	64	18,19	—
	352	100,00.	

Die Verbindungen der Harzsäure mit den alkalischen Erden sind kreideweifse amorphe Pulver.

Die Barytverbindung, aus dem neutralen Kalisalz durch Fällung mit Chlorbaryum erhalten, gab bei 160° getrocknet 32,61 pC. Baryt. Für $C_{20}H_{24}Ba_2O_4$ berechnen sich 32,93 pC.

Die Verbindungen des Blei's, Kupfers, Quecksilbers und Silbers sind amorphe Niederschläge.

Die Silberverbindung wird am Licht graubraun, beim Erwärmen schnell reducirt.

Ammoniak löst die Säure nur zum kleinen Theil. Aus einer kalischen Lösung fällt Salmiak das Harz.

Bromguajakharzsäure. — Tröpfelt man Brom in eine Lösung der Guajakharzsäure in Schwefelkohlenstoff, so wird die Flüssigkeit zuerst carminroth, dann bei weiterem Zusatz bläulich violett, endlich braun. In diesem Zeitpunkt wurde der Zusatz unterbrochen, und die Bromwasserstoff in grofser Menge abdunstende Flüssigkeit auf dem Wasserbade abgeraucht.

Der krystallinische Rückstand wurde zerrieben, und auf einem Filter mit kaltem Weingeist gewaschen, so lange derselbe noch gefärbt ablief. Die weifs gewaschene Masse wurde dann in siedendem Alkohol gelöst.

Sie löst sich langsam, bedarf grofser Alkoholmengen, und fällt beim Erkalten schnell wieder heraus.

Das gereinigte Product stellt lockere glänzende kurze farblose Nädelchen dar.

I. 0,2950 Grm. (bei 100° getrocknet) Substanz gaben 0,404 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser.

II. 0,3003 Grm. (bei 100° getrocknet) Substanz gaben 0,4128 Grm. Kohlensäure und 0,101 Grm. Wasser.

III. 0,2096 Grm. (bei 100° getrocknet) Substanz gaben 0,2473 Grm. Bromsilber.

IV. 0,2594 Grm. (bei 100° getrocknet) Substanz gaben 0,3018 Grm. Bromsilber.

	$C_{20}H_{22}Br_4O_4$		I.	II.	III.	IV.
C_{20}	240	37,15	37,32	37,41	—	—
H_{22}	22	3,40	3,76	3,76	—	—
Br_4	320	49,39	—	—	49,09	49,6
O_4	64	10,06	—	—	—	—
	646	100,00.				

Die Einwirkung des Chlors auf eine Lösung der Harzsäure in Schwefelkohlenstoff verläuft ähnlich, allein das Product ist viel schwieriger zu reinigen.

Die Flüssigkeit färbt sich röthlich, dann braun, endlich gelbroth, es entweicht Salzsäure in Strömen, und die Reaction scheint zu Ende, wenn freies Chlor den Kolben erfüllt.

Nach dem Verdunsten hinterbleibt eine klebrige, harzige, paradiesäpfelrothe Masse, die sich gleich leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure löst.

Es gelang nicht, daraus eine reine krystallisirte Substanz abzuscheiden.

Schwefelsäure löst die Harzsäure mit purpurrother Farbe und verwandelt sie bei längerer Einwirkung in eine dunkelrothe Harzmasse.

Salpetersäure wirkt heftig ein; das Hauptproduct ist ein gelbes, in der Kälte sprödes Harz.

Aetzalkalien liefsen auch bei andauernder Einwirkung wässeriger Lösungen in der Hitze die Säure ziemlich unverändert.

Phosphorsuperchlorid greift eine Lösung derselben in Schwefelkohlenstoff unter Salzsäureentwickelung an. Allmälig scheidet sich aus derselben eine weiche caoutchoucähnliche Masse aus, die, völlig amorph, den Lösungsmitteln sehr wenig zugänglich ist und der Reinigung grofse Schwierigkeiten bot.

Pyroguajacin. — Die Guajakharzsäure steht in naher Beziehung zu dem Pyroguajacin. Wenn man sie in einer Retorte der trockenen Destillation unterwirft, so erhält man ein gelbes dickliches öliges Destillat, welches in der Vorlage und manchmal schon im Retortenhals krystallinisch erstarrt.

Die Krystalle sind Pyroguajacin. Sie sind durchtränkt mit einem Oel vom brenzlichen Geruch des rohen Guajacols. Guajol wird dabei nicht gebildet.

Es kommt übrigens viel auf die Art des Destillirens an, wie der Procefs verläuft. Jagt man die Masse bei raschem Feuer schnell über, so ist das Destillat nach dem Abkühlen eine weiche bernsteingelbe klebrige Masse, die zum grofsen Theil aus unveränderter Säure besteht. Sie verwandelt sich mit Natronlauge erwärmt schnell in das krystallinische Natronsalz. Aufserdem hat sich eine kleine Menge jenes Körpers gebildet, der die Ursache ist, dafs Guajacol mit Alkalien an der Luft so schnell braun wird.

Destillirt man die Säure recht langsam, so ist das Destillationsproduct der Hauptmenge nach Guajacol, aus welchem in der Kälte Pyroguajacin krystallisirt.

Pyroguajacin mit dem öligen Product stehen gelassen verschwand nach einigen Wochen völlig.

Mit dem Pyroguajacin wurden, so weit das beschränkte Material reichte, noch einige Versuche angestellt.

Da sich zeigte, dafs es mit den Alkalien krystallisirte Verbindungen eingeht, war es möglich, die für dasselbe vorgeschlagene Formel $C_{19}H_{22}O_3$ weiter zu prüfen. *) Pyroguajacin löst sich in kochender Aetzkalilösung auf und die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Brei farbloser haarförmiger atlasglänzender Krystalle.

Sie wurden abgepreſst und in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erhalten fiel das Salz in schönen zarten Prismen heraus. Diese enthalten über Schwefelsäure getrocknet noch Wasser, welches sie bei 100° verlieren.

Es ist eine Eigenthümlichkeit der Pyroguajacinverbindungen, sich beim Erwärmen bis 100° grünlich, weiterhin schmutzig-blaugrün zu färben.

Bei wiederholtem Umkrystallisiren werden sie zersetzt und immer ärmer an Base.

Ueber Schwefelsäure getrocknete Substanz gab :

0,1994 Grm. Substanz gaben 0,4567 Grm. Kohlensäure und 0,1173 Grm. Wasser.

0,1965 Grm. Substanz gaben 0,0447 Grm. schwefelsaures Kali.

	$C_{19}H_{21}KO_3 + 1^1/_2H_2O$ **) berechnet	
C	62,81	62,46
H	6,61	6,55
KO	12,94	12,14.

0,203 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,052 Grm. schwefelsaures Kali.

KO berechnet	13,98
KO gefunden	13,89.

Pyroguajacin-Natron, so bereitet wie die Kaliverbindung, stellt irisirende Blättchen dar.

---

*) Vgl. diese Annalen CVI, 339.

**) Die Pyroguajacinsalze entlassen schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Krystallwasser; der Gehalt des obigen Salzes ist wahrscheinlich gröfser als $1^1/_2$ Aequivalent.

Es wird schon bei mäfsigem Erwärmen an der Luft grün.

0,2010 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,4885 Grm. Kohlensäure und 0,119 Grm. Wasser.

0,2151 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,0455 Grm. schwefelsaures Natron.

Diese Zahlen entsprechen annähernd der Formel : $C_{19}H_{21}NaO_3 + H_2O$; genauer $2\,C_{19}H_{21}NaO_3 + 2^1/_2\,H_2O$.

	berechnet	gefunden
C	66,27	66,27
H	6,86	6,57
Na	6,72	6,85.

Bei 100° getrocknet gaben :

I. 0,158 Grm. Substanz 0,0347 Grm. schwefelsaures Natron.

II. 0,158 Grm. Substanz 0,0348 Grm. schwefelsaures Natron.

	$C_{19}H_{21}NaO_3$ berechnet	I.	II.
Na	7,18	7,08	7,13.

Eine Lösung von Pyroguajacin-Kali oder -Natron wird auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag bräunt und schwärzt sich schnell.

Wird Pyroguajacin mit Schwefelsäure zusammengebracht, so löst es sich mit gelber Farbe auf. Erwärmt man, so verwandelt sich die Farbe in röthlich, schmutziggrün, grün, violblau, dunkelblau. Eine solche dunkelblaue Lösung mit Wasser versetzt läfst ein dunkelblaues Pulver fallen; die darüber stehende Flüssigkeit ist ungefärbt.

Versetzt man die blaue Schwefelsäurelösung mit Alkohol, so löst sich ein Theil mit blauschwarzer Farbe auf, ein anderer fällt als eben solches Pulver zu Boden. Diese blaue Schwefelsäurereaction entsteht auch in der Kälte, wenn man der Säure ein wenig Braunstein zumischt, weniger schön mit Chromsäure, am wenigsten deutlich und schnell in rothbraun übergehend auf Zusatz von etwas rother Salpetersäure.

Von Chlorwasser wird eine alkoholische Pyroguajacinlösung beim Erwärmen schmutzigroth gefärbt.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grün.

Es könnte sein, dafs die blauen Farbenreactionen der Guajaktinctur, die durch schwach oxydirende Substanzen entstehen, mit den angeführten in einem Zusammenhange stehen. (Die Guajakharzsäure, wenn sie rein ist, zeigt, wie schon erwähnt, die Erscheinungen nicht, die man an einer alkoholischen Lösung von rohem Guajakharz beobachtet.)

Das Pyroguajacin könnte man mit der Benzilsäure und der Oxatolylsäure von Möller und Strecker*) in eine Reihe zu stellen versucht sein.

$C_{14}H_{12}O_3$	Benzilsäure
$C_{16}H_{16}O_3$	Oxatolylsäure
. . . .	
$C_{19}H_{22}O_3$	Pyroguajacin.

Wenn es aber zur Characteristik dieser Körper gehört, dafs sie mit Kali erhitzt sich in einen Kohlenwasserstoff aus der Reihe des Benzols und in Oxalsäure spalten, wie die Oxatolylsäure, so ist die Beziehung des Pyroguajacins zur Oxatolylsäure nur eine äufserliche, denn dieses liefert bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge keine Oxalsäure. Inzwischen wurde, als derselbe Versuch mit Benzilsäure angestellt wurde, auch keine Oxalsäure gefunden. Das abdestillirte Wasser war zwar etwas trübe und besafs einen schwach aromatischen Geruch, allein es fand sich kein öliges Product darin.

Benzilsaure Salze färben sich, ähnlich den Pyroguajacinsalzen, mit Schwefelsäure blau. Benzilsaures Silberoxyd wird schon beim Erwärmen auf 100° blau.

Es erübrigt nun noch, jenen Körper aus dem Guajakharz zu isoliren, welcher die intensiv blaue Färbung mit schwachen Oxydationsmitteln liefert.

*) Diese Annalen CXIII, 56.

Die völlige Reindarstellung desselben hat Schwierigkeiten, die wir trotz sehr vieler mühsamer, in dieser Richtung unternommener Versuche noch nicht überwinden konnten, und diese selbst eignen sich daher noch nicht für eine Mittheilung.

Es sei uns vorbehalten, später darauf zurückzukommen; vielleicht gelingt es uns auch bis dahin, über die Natur der „Guajakharzsäure" Bestimmteres aussagen zu können, als bis jetzt noch vorliegt.

VI. Ueber eine neue Säure aus dem Milchzucker;

von *H. Hlasiwetz.*

In dem Milchzucker läfst sich ein Theil des Wasserstoffs durch Brom substituiren, und dieses Product liefert durch Behandlung mit Silberoxyd eine Säure, die bisher noch nicht bekannt war.

Man bringt ein Aequivalent Milchzucker mit vier Aequivalent Brom und einer angemessenen Menge Wasser in zugeschmolzene Röhren (oder bei Darstellung gröfserer Mengen in mit einem Caoutchouc-Kork und Draht verschlossene dickwandige Flaschen) und setzt diese der Hitze des Wasserbades aus.

Wenn das Brom verschwunden ist und die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, öffnet man vorsichtig die Gefäfse, wobei etwas Bromwasserstoff, Kohlensäure und eine wie Bromäthyl riechende flüchtige Substanz entweichen, und erwärmt die Flüssigkeit in einer Schale auf freiem Feuer.

Nachdem sie farblos geworden und wieder erkaltet ist, trägt man nun so lange frisch gefälltes Silberoxyd ein, bis

die saure Reaction ganz verschwunden ist; dabei erwärmt sie sich von selbst nicht unbeträchtlich.

Man filtrirt von dem Bromsilberschlamme ab, wascht aus, zersetzt die Lösung des zur Reduction sehr geneigten Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff, filtrirt wieder und verjagt den Schwefelwasserstoff.

Man hat nun eine nicht ganz reine Lösung der neuen Säure, die beim Eindampfen zu einem sehr sauren Syrup wird, ohne zu krystallisiren.

Unter den Salzen derselben konnte bis jetzt blofs eins gefunden werden, welches krystallisirt zu erhalten ist; das ist das Ammoniaksalz.

Es mufs als Ausgangspunkt zur Reindarstellung der Säure und ihrer übrigen Verbindungen genommen werden. Man versetzt die Lösung der rohen Säure mit Aetzammoniak bis zum Vorwalten desselben, und kocht bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches.

Bei passender Concentration schiefsen dann nach einigen Tagen Krystalle des Salzes an.

Von den Mutterlaugen befreit und mit Kohle gereinigt erhält man sehr schöne, oft beträchtlich grofse, harte, völlig farblose Krystalle dieser Verbindung.

Mit einem basischen Bleisalze zersetzt liefern sie eine Bleiverbindung. Diese kann durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff wieder in freie Säure verwandelt, und aus derselben durch Sättigen mit kohlensauren Oxyden oder Oxydhydraten die übrigen Salze dargestellt werden.

Das ursprüngliche gebromte Product aus dem Milchzucker ist ebenfalls ein sehr saurer farbloser, in der Wärme unter Bromwasserstoffentwickelung leicht zersetzlicher Syrup, dessen Reindarstellung für die Analyse vorläufig noch nicht erreicht wurde.

Die durch die Behandlung mit Silberoxyd daraus hervorgehende freie Säure ist nicht identisch mit einer der zuletzt von Bödeker aus dem Milchzucker erhaltenen, kommt in mehreren Stücken der Zuckersäure am nächsten, und ist mehrbasisch, wie diese.

Herr Dr. Barth ist mit der näheren Untersuchung ihrer Verhältnisse beschäftigt.

Ueber die Diansäure;

von *Fr. v. Kobell.*

Prof. H. Rose hat einige Bemerkungen über die Diansäure gemacht*), welche wohl diejenigen, denen der Gegenstand fremd ist, zu der Meinung veranlassen können, dafs der Unterschied von Diansäure und Unterniobsäure nicht begründet, dafs die Säure des Samarskit dieselbe sei wie die des Niobit von Bodenmais. Genauer besehen werden aber meine Angaben durch diese Bemerkungen weder verändert, noch widerlegt.

Prof. Rose erkennt nun an, dafs die blaue Lösung der von mir benannten Diansäure nicht von Wolframsäure herrühre, wie er früher behauptet hatte, sondern dafs sie ihr eigenthümlich sei. Ich hatte dieses bereits in meiner ersten Abhandlung durch eine wahre Kreuzprobe dargethan, und da mir damals Prof. Rose schrieb, dafs die reine Unterniobsäure durch Kochen mit Salzsäure und Zinn zwar blau werde, sich

*) Poggendorff's Annalen 1861, Nr. 3.

aber nicht löse und farblos filtrire, wie ich es auch an der Säure des Niobit von Bodenmais beobachtet hatte, so konnte ich die Eigenthümlichkeit der Diansäure um so mehr aussprechen und zeigen, dafs die Säure des Samarskit nicht Unterniobsäure sei, denn sie verhielt sich nicht wie die Säure des Bodenmaiser-Niobit. Diese letztere Säure mufste mir bei meinen Vergleichungen als *normale Unterniobsäure* gelten, denn sie ist ja die zuerst von Rose als solche (damals Niobsäure) bestimmte und von der Tantalsäure getrennte Säure, mit welcher wohl Niemand mehr verkehrt hat, als ihr Entdecker. Um das Verhalten *dieser* Säure gegenüber der von mir benannten Diansäure dreht sich die vorliegende Frage, und es versteht sich von selbst, dafs keine Säure als Unterniobsäure gelten kann, die sich nicht wie diese Bodenmaiser-Säure verhält. Im Widerspruche mit seiner oben erwähnten Angabe führt nun Prof. Rose an, dafs auch die Bodenmaiser-Säure die blaue Lösung gebe, wie meine Diansäure, und dafs diese also von jener darin nicht verschieden sei; doch fügt er bei, dafs man solche blaue Lösung nicht immer erhalten könne.

Ich habe nach dem von mir ausführlich beschriebenen Verfahren bei allen Dianaten, die ich genügend untersuchen konnte, und als solche erkannte ich aufser dem *Dianit* den *Euxenit*, *Samarskit*, *Aeschynit*, *Polykras*, *Tyrit* und *Fergusonit*, die blaue Lösung ohne Schwierigkeit erhalten, von der Unterniobsäure des Bodenmaiser-Niobit *) konnte ich aber bei ganz gleicher Behandlung *weder die blaue, noch überhaupt eine Lösung* erhalten. Prof. Rose hat nicht angegeben, wie er diese Säure zur Lösung gebracht, wieviel Salzsäure und von welcher Stärke er dazu verwendet, wie lange er ge-

*) Meine Proben wurden von einem gröfseren Zwillingskrystall genommen, dessen spec. Gew. 6,35 war.

kocht u. s. w.; ich bezweifle aber nicht, dafs er sie gelöst habe, denn wer wollte ein bezeichnetes Factum bezweifeln, und unter Umständen kann man auch die Wolframsäure in Salzsäure auflösen; die Verschiedenheit zweier Substanzen kann aber defswegen noch nicht geleugnet werden, weil Verhältnisse vorkommen, unter denen sie sich gleich verhalten. Prof. Rose sagt zwar, er habe bei seinen Versuchen auch die von mir angegebene Vorschrift befolgt, er erwähnt aber nur meine Darstellung der Säure aus der Kalilösung, welches nicht die Hauptsache ist; die Hauptsache wäre gewesen, die von mir bezeichnete Anwendung der Quantität und Qualität der Salzsäure, Dauer des Kochens u. s. w. zu wiederholen, und dafs dann Prof. Rose dieselben Resultate erhalten hätte, wie ich, kann ich nicht bezweifeln. Es ist auffallend, dafs Prof. Rose das nicht gethan oder wenigstens keine Mittheilung darüber gemacht hat, denn diese Versuche veranlafsten ja die Trennung der Diansäure und zeigten, abgesehen von der blauen Lösung, *dafs deren Löslichkeit in Salzsäure ganz verschieden ist von der der Bodenmaiser-Säure.* Auf diesen sehr auffallenden Unterschied in der Löslichkeit hat Prof. Rose gar nicht Rücksicht genommen; es wird aber Niemand bestreiten, dafs die Verhältnisse der Löslichkeit eben so wie eine wesentliche Farbe der Lösung zu den wichtigsten Kennzeichen einer Substanz gehören.

Die Unterniobsäure des Bodenmaiser-Niobit verhält sich, mit einer Salzsäure von 1,14 bis 1,17 spec. Gew., wie ich sie anwendete, gekocht, so sehr verschieden von der Diansäure und so viel ähnlicher der Tantalsäure, dafs ich weniger überrascht gewesen wäre, wenn Prof. Rose diese Säure wieder zur Tantalsäure, von der er sie getrennt, gestellt hätte, als dafs sie identisch mit der von mir bezeichneten Diansäure sein soll; denn dafs die Tantalsäure und die Bodenmaiser-Unterniobsäure schwer zu unterscheiden sind, dafür

giebt der Umstand einen neuen Beweis, dafs mir Prof. Rose selbst die ihm mitgetheilte Diansäure des Dianits von Tammela, wovon er das Chlorid darstellte, als *Tantalsäure* erklärte, während er sie jetzt für *Unterniobsäure* nimmt und bemerkt, dafs mein Dianit wahrscheinlich mit einem von Nordenskiöld analysirten Niobit von demselben Fundort übereinkomme. Als mir Prof. Rose obige Bestimmung mittheilte, hatte er die Güte, eine Probe reiner Tantalsäure beizufügen, damit ich mich überzeugen könne, dafs diese keine blaue Lösung gebe, und dafs die vom Dianit erhaltene von Wolframsäure herrühre. Die zugeschickte Säure gab auch die blaue Lösung nicht, eben weil sie nicht Diansäure war. Wie hier eine Täuschung über die Bestimmung dieser Säuren vorliegt, so ist auch nicht zu verwundern, wenn Prof. Rose die Säure des Samarskit mit der Bodenmaiser-Säure für gleich genommen hat, denn ihre Verschiedenheit zeigt sich erst deutlich durch das früher nicht bekannte Verhalten zu Salzsäure und Zinn, wie ich es beschrieben habe.

Aus Allem geht hervor, dafs Prof. Rose ceteris paribus die Verhältnisse aufgesucht hat, unter welchen sich Diansäure und Unterniobsäure *gleich* verhalten; ich dagegen habe diejenigen auszumitteln gestrebt, unter welchen sie sich ceteris paribus *nicht gleich* verhalten. Es bedarf aber wohl keiner Erinnerung, dafs, wenn man Substanzen unterscheiden will, man sie nicht nach den Eigenschaften beurtheilen mufs, in welchen sie übereinstimmen, sondern nach denjenigen, in welchen sie nicht übereinstimmen, natürlich alles unter übrigens gleichen Umständen. Nicht aus Mifstrauen gegen meine früheren Versuche, denn ich habe sie oft genug wiederholt, sondern nur um dieselben noch genauer zu geben, habe ich noch einmal die betreffenden Hauptversuche mit der Diansäure des Euxenit und mit der Unterniobsäure des Niobit von Bodenmais vorgenommen und dabei die Quantität der

angewendeten Metallsäuren dem Gewichte nach bestimmt und von jeder eine gleiche Gewichtsmenge im Hydrat bei den Versuchen angewendet.

Ich habe dazu eine gewogene Menge des Hydrats ausgeglüht, um dessen Säuregehalt zu erfahren. Es wurde von der Diansäure des Euxenit eine Menge des Hydrats, welche 0,42 Grm. Säure enthielt, in den Stanioltrichter gebracht und mit 1 Cubikzoll Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht 5 Minuten lang in einer Porcellanschale auf einem durch die Gasflamme erhitzten dünnen Bleche gelinde gekocht. Die blaue trübe Flüssigkeit klärte sich auf Zusatz der gehörigen Menge Wasser vollkommen zur sapphirblauen Lösung. Das Kochen hatte ich auf dem Bleche dem über freiem Feuer defswegen vorgezogen, weil bei zu raschem Kochen zuweilen eine olivengrüne Lösung erhalten wird, ich aber die normale blaue haben wollte. Um das Minimum der Menge Salzsäure kennen zu lernen, womit noch eine solche Lösung erhalten werden kann, kochte ich dieselbe Menge Metallsäure mit einem halben Cubikzoll derselben Salzsäure 10 Minuten lang in derselben Weise, und ich erhielt dann auch noch beim Verdünnen eine vollständig klare blaue Lösung, aus der sich erst am anderen Tage eine kleine Menge der Metallsäure ausgeschieden hatte, ein Beweis, dafs diese Quantität Salzsäure wohl die geringste ist, womit die angegebene Menge Diansäure noch die erwähnte Lösung giebt.

Ich behandelte nun eben so dieselbe Menge der Unterniobsäure von Bodenmais und kocht sie zuerst mit 1 Cubikzoll derselben Salzsäure 10 Minuten lang wie die vorige. Ich konnte leicht bemerken, dafs keine Lösung auf Zusatz von Wasser erfolgen würde, gofs daher nur etwas von der bläulichen Flüssigkeit ab und prüfte sie mit Wasser, wobei die Metallsäure sogleich in weifsen Flocken aus der farblos gewordenen Flüssigkeit sich ausschied. Der gröfseren Menge in der

Schale setzte ich nun noch einen halben Cubikzoll Salzsäure zu, kochte wieder 5 Minuten, und prüfte wieder eine kleine abgegossene Menge mit Wasser, und so trieb ich es, bis die Metallsäure *mit mehr als der 5fachen Menge* Salzsäure gegen die bei der Diansäure angewendete gekocht wurde, *ohne dafs auf Zusatz von Wasser eine Lösung oder ein blaues Filtrat sich zeigte.*

Ich glaube, dafs diese Versuche hinreichen, um darzuthun, dafs die von mir benannte Diansäure und die normale Unterniobsäure des Niobit von Bodenmais bei gleicher Behandlung, wie angegeben, sich durchaus verschieden verhalten, und dafs jene sowohl durch ihre *Leichtlöslichkeit* als durch das *Blaufärben der Lösung* unter den erwähnten Verhältnissen sich scharf von der Unterniobsäure unterscheidet, da beide Eigenschaften der letzteren nicht zukommen. Es ist dieses dasselbe Resultat, welches ich bereits in meiner ersten Abhandlung mitgetheilt habe, und es ist wohl ein verlässiges, da die Versuche nach Mafs und Gewicht vorgenommen und damit die Wechselfälle eines „mehr oder weniger" ausgeschlossen wurden.

Ob die Unterniobsäure, wie sie Rose im Niobit von Bodenmais gefunden, auch in anderen Mineralien, die hier zu berücksichtigen, vorkomme, mufs weiteren Untersuchungen überlassen bleiben; in den oben genannten kommt sie, wie ich gezeigt habe, nicht vor, und scheint weit seltener zu sein als die Diansäure. Nach den letzten Mittheilungen von A. E. Nordenskiöld (Poggendorff's Annalen CXI, 288) ist dieser Chemiker auch auf die Eigenthümlichkeit der Säure des Euxenit aufmerksam geworden und hebt hervor, dafs sie sich in mehreren Eigenschaften von Rose's Niobsäuren unterscheide. Meine Abhandlung konnte ihm noch nicht bekannt sein.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Privatdocenten *L. Carius* in Heidelberg.

5. Ueber den Phosphorsäuren sich anschliefsende Gruppen neuer organischer Körper *);

von *L. Carius*.

In einer früheren kurzen Mittheilung **) habe ich gezeigt, dafs durch Einwirkung von Sulfophosphorsäureanhydrid auf Alkohol neue ätherartige Körper entstehen, welche als Phosphorsäureäther anzusehen sind, deren Sauerstoff durch Schwefel theilweise ersetzt worden; ferner, dafs wahrscheinlich jedem sauerstoffhaltigen Körper eine oder mehrere ihm analoger Sulfoverbindungen entsprechen, je nachdem er ein oder mehrere Atome Sauerstoff enthält. Ich habe nun fast die ganze Reihe der an die gewöhnliche Phosphorsäure sich in dieser Art anschliefsenden Verbindungen dargestellt und dabei nachgewiesen, dafs sowohl die Entstehungsweisen, als auch die chemischen Reactionen dieser Sulfokörper in jeder Beziehung denen der Oxyverbindungen völlig analog sind, und dafs die Sulfoalkohole genau in analoger Weise äther-

*) Das Folgende ist ein Auszug aus meiner Schrift: *Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren, besonders auch deren Sulfoderivate, Heidelberg bei K. Winter.*

**) Diese Annalen CXII, 190. — Die Beendigung dieser Untersuchung wurde erst möglich durch Anwendung der von mir gegebenen neuen Methode zur exacten Bestimmung von Schwefel, Phosphor, Chlor u. s. w. in organischen Körpern; vgl. diese Annalen CXVI, 1.

artige Körper bilden, wie die entsprechenden Sauerstoffverbindungen.

Die dem gewöhnlichen phosphorsauren Aethyl correspondirenden neuen Körper bilden mit diesem die folgende Reihe :

A. $O_3\left|\begin{matrix}PO'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.$, $O_3\left|\begin{matrix}PS'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.$, $\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.$, $\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.$, $S_3\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.$.

Unter solchen Körpern können, wie ich früher schon zeigte, Isomerieen vorkommen, der Art, dafs der eine der beiden Körper den Sauerstoff, der andere den Schwefel innerhalb des Radicales enthält. Die Untersuchung hat indessen bewiesen, dafs solche Körper identisch sind; so z. B. monosulfophosphorsaures Aethyl, das einmal durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Alkohol, und zweitens aus dem trisulfophosphorsauren Aethyl erhalten wurde, welches letztere durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder auch gewöhnlichem Phosphorsäureanhydrid auf Mercaptan entstanden, allen Schwefel aufserhalb des Radicales enthalten müfste :

$$O_3\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right. \text{ und } \begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\left|\begin{matrix}PO\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.$$

Diese Thatsache ist ein weiterer Beleg dafür, dafs wir nicht im Stande sind, auf chemischem Wege über die Lagerung der Atome in der Verbindung zu entscheiden.

Die neutralen Aether und die basischen Diäthylsäuren der oben bezeichneten Gruppe haben folgende Entstehungsweisen :

1. Einwirkung eines Oxy- oder Sulfo-Alkohols auf Oxy- oder Sulfophosphorsäureanhydrid. Der Versuch hat bewiesen, dafs entgegen der bisherigen Annahme durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf völlig absoluten Alkohol neutrales phosphorsaures Aethyl, vorherrschend Diäthylphosphorsäure und nur wenig Monäthylphosphorsäure gebildet wird. Diese Reactionen sind folgende :

a. $\left(O\left|\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.\right)_3 + P_2O_5 = O_3\left|\begin{matrix}PO\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right. + O_3\left|\begin{matrix}PO\\(C_2H_5)_2H\end{matrix}\right. + (OH_2)_2$

b. $\left(\Theta\left|\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.\right)_5 + P_2S_5 = \begin{matrix}\Theta_2\\S\end{matrix}\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right. + \begin{matrix}\Theta_2\\S\end{matrix}\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2H\end{matrix}\right. + SH_2 + \Theta H_2$*)

c. $\left(S\left|\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.\right)_5 + P_2\Theta_5 = S_3\left|\begin{matrix}P\Theta\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right. + \begin{matrix}\Theta_2\\S\end{matrix}\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2H\end{matrix}\right. + (\Theta H_2)_2$

d. $\left(S\left|\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.\right)_5 + P_2S_5 = S_3\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right. + S_3\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2H\end{matrix}\right. + (SH_2)_2$.

2. Einwirkung der einfachen Oxyde oder Sulfide der Alkoholradicale auf Oxy- oder Sulfo-Phosphorsäureanhydrid :

a. $\left(\Theta\left|\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.\right)_3 + P_2S_5 = \begin{matrix}\Theta_2\\S\end{matrix}\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}\Theta\\S_2\end{matrix}\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$

a. $\left(S\left|\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.\right)_3 + P_2S_5 = \left[S_3\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.\right]_2$.

3. Einwirkung des Oxy- oder Sulfo-Chlorides der Phosphorsäure auf Oxy- oder Sulfo-Alkohol. Cloëz hat bekanntlich gefunden**), dafs bei Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Alkohol die s. g. Aethylschwefelphosphorsäure = Monäthylmonosulfophosphorsäure, $\Theta_3\left|\begin{matrix}PS\\C_2H_5, H_2\end{matrix}\right.$ entsteht; ich habe gefunden, dafs bei Anwendung von absolutem Alkohol, besonders wenn als Verdünnungsmittel etwas wasserfreier Aether zugesetzt wurde, nur Chlorwasserstoff und monosulfophosphorsaures Aethyl $\Theta_3\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.$ entsteht :

a. $\left(\Theta\left|\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.\right)_3 + Cl_3PS = (ClH)_3 + \Theta_3\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.$.

b. $\left(S\left|\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.\right)_3 + Cl_3P\Theta = (ClH)_3 + S_3\left|\begin{matrix}P\Theta\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.$

c. $\left(S\left|\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.\right)_3 + Cl_3PS = (ClH)_3 + S_3\left|\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.$.

Neutrale Aether der Reihe der gewöhnlichen Phosphorsäure.

Diese Körper sind sämmtlich tropfbare, auch bei — 18° nicht erstarrende Flüssigkeiten von gewürzhaftem, um so mehr

*) Sulfophosphorsäureanhydrid wirkt auf andere Alkohole im Allgemeinen ähnlich, obgleich nicht immer in derselben Weise ein ; vgl. die folgende Abhandlung und über Phenylalkohol meine Schrift : *Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren u. s. w.*

**) Compt. rend. XXIV, 388.

knoblauchartigem Geruche, je mehr Schwefel sie enthalten. Der nur Sauerstoff und der nur Schwefel enthaltende destilliren unzersetzt, letzterer gegen 200° als farblose Flüssigkeit, die sich indessen bald röthlich färbt. Die drei zwischen diesen liegenden Oxysulfoäther destilliren dagegen für sich erhitzt nicht unzersetzt, sondern geben bei 160° unter heftigem Aufkochen Schwefeläthyl und das monosulfophosphors. Aethyl zugleich Aethyloxyd, mit dem indessen ziemlich viel Aether unzersetzt übergeführt wird; mit Wasserdämpfen destilliren das mono- und disulfo-phosphorsaure Aethyl gröfstentheils unverändert, während das tri- und besonders tetrasulfophosphorsaure Aethyl beim Kochen mit Wasser unter Entwickelung von Mercaptan und Schwefelwasserstoff zerlegt werden. — Alkalien oder alkalische Schwefelmetalle, besonders in alkoholischer Lösung, bewirken die Bildung von Diäthylsäuren von gleichem Schwefelgehalt wie der Aether und nur das tetrasulfophosphorsaure Aethyl liefert gleichzeitig Diäthylsäuren von niedrigerem Schwefelgehalt. Alkohole wirken dagegen beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr anders auf die Aether ein, sie bilden als Hauptproducte der Reaction die 1 At. S weniger als der Aether enthaltende Diäthylsäure und die Sulfide oder Doppelsulfide der Alkoholradicale, siehe unten; die beiden Reactionen sind folgende:

1. $\left.\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$

2. $\left.\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right. = O_3\left\{\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2H\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.$.

Die schwefelhaltigen Aether werden leicht angegriffen von Schwefelsäurehydrat und dabei auf eigenthümliche Weise verändert. Es werden nämlich zunächst 2 Mol. des gewöhnlichen Aethers einmal die Elemente von Aethyloxyd entzogen und 1 Mol. eines Pyrophosphorsäureäthers gebildet. Dieselben Verbindungen entstehen auch bei Einwirkung von syrupartiger Phosphorsäure, oder Chlorcalcium mit wenig Wasser; Schwe-

felsäure bildet dabei gleichzeitig Aethylschwefelsäure, Chlorcalcium bildet Alkohol :

1. $\left[\Theta_3\left|\begin{smallmatrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{smallmatrix}\right.\right]_2+\left(\Theta_2\left|\begin{smallmatrix}S\Theta_2\\H_2\end{smallmatrix}\right.\right)_2 = \Theta_5\left|\begin{smallmatrix}(PS)_2\\(C_2H_5)_4\end{smallmatrix}\right.+\left(\Theta_2\left|\begin{smallmatrix}S\Theta_2\\C_2H_5,H\end{smallmatrix}\right.\right)_2+\Theta H_2$

2. $\left[\Theta_3\left|\begin{smallmatrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{smallmatrix}\right.\right]_2 + \Theta H_2 = \Theta_5\left|\begin{smallmatrix}(PS)_2\\(C_2H_5)_4\end{smallmatrix}\right.+\left(\Theta\left|\begin{smallmatrix}C_2H_5\\H\end{smallmatrix}\right.\right)_2.$

Wirkt die Schwefelsäure weiter ein, so entwickelt sich, besonders in gelinder Wärme, schweflige Säure, und es entstehen neue Körper, die ihren Reactionen mit Kalihydrat zufolge neutrale Aether der Metareihe sind :

$$\Theta_3\left|\begin{smallmatrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{smallmatrix}\right. + \left(\Theta_2\left|\begin{smallmatrix}S\Theta_2\\H_2\end{smallmatrix}\right.\right)_2 = \Theta_3\left|\begin{smallmatrix}PS'''\\C_2H_5\end{smallmatrix}\right. + \left(\Theta_2\left|\begin{smallmatrix}S\Theta_2\\C_2H_5,H\end{smallmatrix}\right.\right)_2+ \Theta H_2$$

oder besser :

$$\Theta_5\left|\begin{smallmatrix}(PS)_2\\(C_2H_5)_4\end{smallmatrix}\right. + \left(\Theta_2\left|\begin{smallmatrix}S\Theta_2\\H_2\end{smallmatrix}\right.\right)_2 = \left(\Theta_2\left|\begin{smallmatrix}PS\\C_2H_5\end{smallmatrix}\right.\right)_2+\left(\Theta_2\left|\begin{smallmatrix}S\Theta_2\\C_2H_5,H\end{smallmatrix}\right.\right)_2+ \Theta H_2.$$

Diese Reactionen konnten indefs für das tetrasulfophosphorsaure Aethyl bis jetzt noch nicht nachgewiesen werden.

Phosphorsuperchlorid bildet mit den neutralen Aethern der dreibasischen Reihe Chloräthyl, Phosphoroxychlorid, oder bei dem tetrasulfophosphorsauren Aethyl Phosphorsulfochlorid und Diäthylchloride, z. B. :

$$\Theta_3\left|\begin{smallmatrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{smallmatrix}\right. + PCl_5 = \begin{smallmatrix}\Theta_2\\Cl\end{smallmatrix}\left|\begin{smallmatrix}PS\\(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}\right. + Cl_3, P\Theta + ClC_2H_5,$$

$$S_3\left|\begin{smallmatrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{smallmatrix}\right. + PCl_5 = \begin{smallmatrix}S_2\\Cl\end{smallmatrix}\left|\begin{smallmatrix}PS\\(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}\right. + Cl_3, PS + ClC_2H_5.$$

Ueberschüssiges Phosphorsuperchlorid wirkt weiter ein, unter Bildung von Monäthyldichloriden, oder endlich von Phosphorsulfochlorid :

1. $\begin{smallmatrix}\Theta_2\\Cl\end{smallmatrix}\left|\begin{smallmatrix}PS\\(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}\right. + PCl_5 = \begin{smallmatrix}\Theta\\Cl_2\end{smallmatrix}\left|\begin{smallmatrix}PS\\C_2H_5\end{smallmatrix}\right. + Cl_3P\Theta + ClC_2H_5,$

2. $\begin{smallmatrix}\Theta\\Cl_2\end{smallmatrix}\left|\begin{smallmatrix}PS\\C_2H_5\end{smallmatrix}\right. + PCl_5 = Cl_3PS + Cl_3P\Theta + ClC_2H_5.$

Aehnlich wirkt Phosphorjodür, oder Jod und Phosphor.

Die neutralen Sulfoäther der dreibasischen Reihe bilden schön krystallisirende Verbindungen mit Chloriden und Jodiden von den Metallen Blei, Silber und besonders Quecksilber. Diese Verbindungen sind analog den Verbindungen der Salze

mit Krystallwasser als Aneinanderlagerungen zweier Molecüle zu einem Krystallmolecül zu betrachten; da sie nämlich durch physikalische Einflüsse leicht in die beiden Factoren zerlegt werden, aus denen sie entstanden, und sie ferner nur solche chemische Reactionen geben, bei denen diese beiden Factoren getrennt fungiren; ein Beispiel dieser Körper ist:

$$\Theta_3\left\{\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right., SHg \quad . \quad \begin{matrix}\Theta_2\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right., SHg.$$

Schwefelhaltige Diäthylsäuren der gewöhnlichen dreibasischen Reihe.

Von diesen Körpern entsteht nur das Endglied der Reihe, die Diäthyltetrasulfophosphorsäure $S_3\left\{\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2H\end{matrix}\right.$ direct in reinem Zustande; sie krystallisirt in schönen schwefelgelben, durchsichtigen Prismen aus der Lösung in tetrasulfophosphorsaurem Aethyl, welche das Product der Einwirkung von Sulfophosphorsäureanhydrid auf Mercaptan ist. Die übrigen müssen aus ihren reinen Blei-, Quecksilber- oder Silbersalzen in alkoholischer Lösung durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. — Die Diäthylmono- und Diäthyldisulfophosphorsäure sind farblose zähe, sehr saure Flüssigkeiten, die nach langem Stehen unter der Luftpumpe zu nadelförmigen Krystallen erstarren; sie riechen schwach buttersäureähnlich und zerfliefsen an der Luft. Alle vier Säuren werden beim Erwärmen für sich schon bei 100° zerlegt; unter den Producten findet sich stets Mercaptan. — Diäthyldisulfophosphorsäure entwickelt beim Kochen ihrer wässerigen Lösung reichlich Schwefelwasserstoff und bildet als erstes Product Diäthylmonosulfophosphorsäure, die bei langem Kochen ähnlich zersetzt wird:

$$\begin{matrix}\Theta_2\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2H\end{matrix}\right. + \Theta H_2 = \Theta_3\left\{\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2H\end{matrix}\right. + SH_2.$$

Diäthyltrisulfophosphorsäure erleidet die analoge Zersetzung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig und läfst sich auch aus ihrer alkoholischen Lösung nicht durch Abdampfen erhalten; die Diäthyltetrasulfophosphorsäure endlich wird schon ähnlich zersetzt beim Zerfliefsen an der Luft; löst man sie direct in Wasser, so enthält die frisch bereitete Lösung kleine Mengen von Tetrasulfophosphorsäure, deren Barytsalz $S_8\left\{\begin{matrix}PS\\Ba_2\end{matrix}\right.$ ich dargestellt habe.

Die beschriebenen vier Körper gehören zu den stärksten Säuren; ihre Salze können durch directe Neutralisation mit Metalloxyden oder kohlensauren Salzen, oder, die in Wasser unlöslichen, durch Fällung der Salze der betreffenden Metalle selbst der stärksten Säuren erhalten werden. Die Salze der Diäthyltetrasulfophosphorsäure lassen sich nur erhalten durch Fällung der Lösung von reiner Säure in reinem Aethyloxyd mit einer eben solchen Lösung von Metallsalz oder Chlorid; sie können aber auch direct dargestellt werden nach folgender Gleichung:

$$\left(S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\Hg\end{matrix}\right.\right)_5 = P_2S_5 = S_3\left\{\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right. + S_2\left\{\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2Hg\end{matrix}\right. + (SHg_2)_2.$$

Die Salze der vier Säuren sind, sobald sie nicht wie einige der mit Metallen der Alkalien und alkalischen Erden an der Luft Wasser anziehen, im trockenen Zustande vollkommen luft- und lichtbeständig, und nur die Silber- und Quecksilbersalze der Diäthyltri- und der Diäthyltetrasulfophosphorsäure schwärzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas. Beim Erhitzen werden sie um so leichter zerlegt, je mehr Schwefel sie enthalten, die der Diäthyldi- und Diäthylmonosulfophosphorsäure erst über 100°; beim Glühen hinterlassen nur die Salze der Diäthylmonosulfophosphorsäure ihren ganzen Gehalt an Phosphor als metaphosphorsaures Salz. — Die Salze der vier Säuren mit den Metallen Ammonium, Ka-

lium, Baryum u. s. w. sind in Wasser leicht löslich, die der Diäthylmonosulfophosphorsäure mit den Metallen der Magnesiumgruppe, Mg, Zn, Fe (ferrosum) wenig löslich, alle übrigen Salze unlöslich und werden als käsige schwere Niederschläge gefällt. Die letzteren Salze sind meist unzersetzt schmelzbar und lösen sich überaus reichlich in heifsem Aether, Alkohol oder Benzol, aus welchen Lösungen beim Erkalten fast alles Gelöste auskrystallisirt; die Form der Krystalle ist meist nur mikroscopisch deutlich zu erkennen, obgleich die Krystalle oft sehr schön und grofs sind; besonders characteristisch sind die Formen *) der vier Quecksilbersalze (mercuricum), die auch zur Unterscheidung der vier Säuren von einander dienen können. Die Diäthylmonosulfophosphorsäure unterscheidet sich aufserdem von den schwefelreicheren Säuren dadurch, dafs ihr durch Fällung entstehendes Eisenoxydsalz amorphe braune Flocken darstellt, während letztere Säuren mikroscopisch krystallinische schwarze, in Alkohol mit rubinrother Farbe lösliche, körnige Eisenoxydsalze fällen, die unter Wasser bald zersetzt werden; ein solches Salz ist z. B.:

$$\begin{matrix}\Theta_6\\ S_3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}(PS)_3\\ (C_2H_5)_6Fe_2'''\end{matrix}\right.$$

Sämmtliche hier beschriebene Salze werden von den gewöhnlichen Säuren in der Kälte nur sehr schwer oder gar nicht zerlegt; concentrirtes Schwefelsäurehydrat bewirkt die Bildung von neutralen Aethern der vierbasischen Reihe:

$$\left[\Theta_3\left\{\begin{matrix}PS\\ (C_2H_5)_2Me\end{matrix}\right.\right]_2 + \left(\Theta_2\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right.\right)_2 = \Theta_5\left\{\begin{matrix}(PS)_2\\ (C_2H_5)_4\end{matrix}\right. + \left(\Theta_2\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\ MeH\end{matrix}\right.\right)_2 + \Theta H_2;$$

Phosphoroxychlorid wirkt, wenigstens in einzelnen Fällen, ähnlich auf überschüssiges Salz. Phosphorsuperchlorid bildet als erste Producte die Diäthylchloride, z. B.:

$$\Theta_3\left\{\begin{matrix}PS\\ (C_2H_5)_2Me\end{matrix}\right. + PCl_5 = \begin{matrix}\Theta_2\\ Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}PS\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right. + ClMe + Cl_3P\Theta.$$

---

*) Vgl. die ausführliche Beschreibung a. a. O.

Chloride und Jodide der dreibasischen Reihe.

Die Entstehungs- und Darstellungsweisen sind aus dem Vorigen ersichtlich; die rationellen Namen derselben lassen sich nicht ganz umgehen, und müssen in folgender Weise gebildet werden.

Diäthyldioxymonosulfophosphorchlorid $\overset{O_2}{Cl}\Big\}\overset{PS}{(C_2H_5)_2}$,

Aethyldisulfophosphordichlorid $\overset{S}{Cl_2}\Big\}\overset{PS}{C_2H_5}$.

Die folgende Tabelle giebt sämmtliche bis jetzt von mir erhaltenen Chloride, von denen aber nur die beiden mit Sternchen versehenen ausführlicher untersucht werden konnten.

$$*\overset{O_2}{Cl}\Big\}\overset{PS}{(C_2H_5)_2}, \quad *\overset{O}{S}\Big\}\overset{PS}{(C_2H_5)_2}, \quad \overset{S_2}{Cl}\Big\}\overset{PS}{(C_2H_5)_2};$$

$$\overset{O}{Cl_2}\Big\}\overset{PS}{C_2H_5}, \quad \overset{S}{Cl_2}\Big\}\overset{PS}{C_2H_5}.$$

Die Chloride sind tropfbarflüssig, von scharfem Geruch, schwerer als Wasser, nicht oder doch nicht völlig unzersetzt destillirbar, zersetzen sich langsam mit Wasser, rascher mit alkoholischen Lösungen von Alkalien, wobei die Diäthylchloride die Diäthylsäuren liefern; diese beiden Körperklassen wirken auf einander ein und bilden dabei neutrale Aether der vierbasischen Reihe:

$$\overset{O_2}{Cl}\Big\}\overset{PS}{(C_2H_5)_2} + \overset{O_3}{}\Big\}\overset{PS}{(C_2H_5)_2H} = \overset{O_5}{}\Big\}\overset{(PS)_2}{(C_2H_5)_4} + ClH.$$

B. *Reihe des pyrophosphorsauren Aethyles.*

Im Vorigen habe ich mehrfach einer vierbasischen Reihe der Phosphorsäure erwähnt; die erste Annahme, die Pyrophosphorsäure sei nicht eine zwei-, sondern vierbasische Säure, rührt von Odling*) her, der sie auf theoretische Betrachtungen der Atome und Aequivalente stützte. Eine

*) On the Constitution of Acides and Salts. Chem. Soc. Qu. J. VII, 1.

experimentelle Bestätigung lag bis dahin nicht vor; es ist mir gelungen, diese zu geben. In schwefelhaltigen Pyrophosphorsäureäthern nämlich läfst sich 1 Atom (C_2H_5) durch Metalle vertreten, wodurch Salze entstehen von der allgemeinen Formel : $O_5\left\{\begin{matrix}(PO)_2\\(C_2H_5)_3Me\end{matrix}\right.$. Neutrales pyrophosphorsaures Aethyl ist daher in 1 Mol. $= P(C_2H_5)_4O_7$. Man könnte darin verschiedene Radicale annehmen und danach dem Aether die folgenden Formeln beilegen :

$$O_4\left\{\begin{matrix}P_2O_3''''\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right., \quad O_4\left\{\begin{matrix}PO_2'\\PO'''\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right., \quad O_5\left\{\begin{matrix}(PO)_2\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right. = \begin{matrix}O_3\left\{\begin{matrix}PO'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.\\O_2\left\{\begin{matrix}PO\\C_2H_5\end{matrix}\right.\end{matrix}.$$

Meiner Untersuchung zufolge ist allein die letzte Formel zulässig. In 1 Mol. des Aethers sind 7 At. Sauerstoff enthalten, und daher können möglicherweise sieben verschiedene schwefelhaltige Aether dieser Reihe existiren; von diesen sind bis jetzt nur die beiden mit Sternchen bezeichneten ausführlicher untersucht :

$$O_5\left\{\begin{matrix}(PO)_2\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right., \quad O_5\left\{\begin{matrix}PO, PS\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right., \quad *O_5\left\{\begin{matrix}(PS)_2\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right., \quad \begin{matrix}O_4\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}(PS)_2\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right., \quad \begin{matrix}O_3\\S_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}(PS)_2\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right.,$$

$$*\begin{matrix}O_2\\S_3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}(PS)_2\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right., \quad \begin{matrix}O\\S_4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}(PS)_2\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right., \quad S_5\left\{\begin{matrix}(PS)_2\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right..$$

Die geschwefelten Aether der Pyro-Reihe entstehen :

1. Durch Entziehung der Elemente $O(C_2H_5)_2$ aus 2 Mol. eines neutralen Aethers der dreibasischen Reihe, durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat, Chlorcalcium und wenig Wasser, und wahrscheinlich noch andere ähnlich wirkende Reagentien :

$$\left[O_3\left\{\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.\right]_2 - O(C_2H_5)_2 = O_5\left\{\begin{matrix}(PS)_2\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right..$$

2. Entziehung der Elemente OMe_2 aus 2 Mol. eines Salzes einer Diäthylsäure der dreibasischen Reihe, bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat oder Phosphoroxychlorid; von letzterem auf sehr überschüssiges Salz.

$$\left[O_3\left\{\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2Me\end{matrix}\right.\right]_2 - OMe_2 = O_5\left\{\begin{matrix}(PS)_2\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right..$$

3. Einwirkung der oben beschriebenen Diäthylchloride auf die Diäthylsäuren, deren Salze oder neutrale Aether der dreibasischen Reihe :

$$\begin{matrix} O \\ S \\ Cl \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} PS \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} + \begin{matrix} O_2 \\ S \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} PS \\ (C_2H_5)_2H \end{matrix} = ClH + \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} (PS)_2 \\ (C_2H_5)_4 \end{matrix}$$

Disulfopyrophosphorsaures Aethyl ist eine farblose ölige Flüssigkeit, fast geruchlos, in Wasser ohne Zersetzung ziemlich löslich; beim Erhitzen beginnt sie etwas über 160° zu kochen, wird aber dabei gröfstentheils zersetzt; beim Kochen mit Wasser destillirt sie gröfstentheils unzersetzt mit den Wasserdämpfen, ein anderer Theil nimmt die Elemente von Wasser auf.

$$O_5\Big\}\begin{matrix} (PS)_2 \\ (C_2H_5)_4 \end{matrix} + OH_2 = \left[O_3\Big\}\begin{matrix} PS \\ (C_2H_5)_2H \end{matrix}\right]_2.$$

Mit zur völligen Zersetzung unzureichenden Mengen Kalihydrat in alkoholischer Lösung behandelt, bildet der Aether ein krystallisirendes Kaliumsalz, aus dem durch doppelte Anlegung andere Salze der Triäthyldisulfopyrophosphorsäure erhalten werden können. Die allgemeine Formel dieser Salze ist: $O_5\Big\}\begin{matrix} (PS)_2 \\ (C_2H_5)_3Me \end{matrix}$. Die freie Säure läfst sich wie es scheint aus diesen Salzen gar nicht erhalten, sondern nimmt im Momente der Abscheidung die Elemente von Wasser auf. Ebenso nehmen die Salze bei Behandlung mit überschüssigen löslichen Schwefelmetallen oder mit Kalihydrat oder Ammoniak die Elemente von Metalloxydhydrat (oder Metallalkoholat) auf, indem in allen diesen Fällen Körper der dreibasischen Reihe erzeugt werden.

Trisulfopyrophosphorsaures und tetrasulfopyrophosphorsaures Aethyl konnten bis jetzt nicht rein erhalten werden; sie scheinen bei gewöhnlicher Temperatur feste, leicht schmelzbare Körper zu sein. Alle Reactionen, welche nach dem oben Mitgetheilten das tetrasulfopyrophosphorsaure Aethyl

liefern sollten, liefern statt dessen *), oder doch neben diesem das pentasulfopyrophosphorsaure Aethyl : $\begin{matrix}\Theta_2\\ S_3\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}(PS)_2\\ (C_2H_5)_4\end{matrix}$, welches eine bei 71°,2 schmelzende, sehr schön krystallisirende Substanz ist, die sich besonders auszeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie in Salze der Diäthyldisulfophosphorsäure übergeht :

$$\begin{matrix}\Theta_2\\ S_3\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}(PS)_2\\ (C_2H_5)_4\end{matrix} + (\Theta H_2)_2 = \left[\begin{matrix}\Theta_2\\ S\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}PS\\ (C_2H_5)_2H\end{matrix}\right]_2 + SH_2.$$

Das Mitgetheilte beweist vollkommen, dafs die Pyrophosphorsäure vierbasisch, und gleichsam als eine Vereinigung von 1 Mol. dreibasischer mit 1 Mol. einbasischer Phosphorsäure zu betrachten ist. Dieselbe Vereinigung wird sich wahrscheinlich noch einmal, vielleicht sogar mehrmals wiederholen lassen, und die dabei entstehenden Verbindungen würden dann die folgenden Formeln erhalten, z. B.

$$\begin{matrix}\Theta_2\\ S\\ \Theta\\ S\\ \Theta\\ S\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}PS\\ (C_2H_5)_2\\ PS\\ C_2H_5\\ PS\\ C_2H_5\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\Theta_2\\ S\\ \Theta\\ S\\ \Theta\\ S\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}PS\\ (C_2H_5)_2\\ PS\\ C_2H_5\\ PS\\ C_2H_5\end{matrix}$$

Bei der ersten Auffindung des pentasulfopyrophosphorsauren Aethyls glaubte ich den ersten dieser beiden Körper zu haben, da die Analysen besser mit dessen Formel übereinstimmten, und in der That scheint diese Verbindung bei längerer Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf disulfophosphorsaures Aethyl zu entstehen, konnte aber bis jetzt nicht rein erhalten werden.

Die Metaphosphorsäure hat ohne Zweifel die von Odling schon vorgeschlagene rationelle Formel $\Theta_2\Big\}\begin{matrix}P\Theta'''\\ H\end{matrix}$, in der

*) Diefs scheint durch Mitwirkung des gleichzeitig auftretenden Schwefelwasserstoffs bewirkt zu werden.

also drei Atome Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden können. Durch Behandlung von metaphosphorsaurem Blei mit Jodäthyl habe ich metaphosphorsaures Aethyl als eine farblose, scharf ätherartig riechende Flüssigkeit erhalten, die unter 100° (sie war noch mit etwas Alkohol gemischt) destillirte und in Wasser gelöst eine Lösung von Monäthylphosphorsäure gab. Monosulfometaphosphorsaures Aethyl entsteht bei längerer Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf monosulfophosphorsaures Aethyl :

$$\Theta_3\left\{\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right. + \left(\Theta_2\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right.\right)_2 = \Theta_2\left\{\begin{matrix}PS\\C_2H_5\end{matrix}\right. + \left(\Theta_2\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\C_2H_5,\ H\end{matrix}\right.\right)_2 + \Theta H_2.$$

Ganz ähnliche Beziehungen, wie ich sie durch die mitgetheilte Untersuchung zunächst für die Verbindungen des Phosphors nachgewiesen habe, finden ohne Zweifel auch statt für die mit dem Phosphor analogen dreiäquivalentigen Körper. Bei Arsenik und Antimon lassen sich dieselben sogar schon aus den bis jetzt bekannten Verbindungen der unorganischen Chemie ableiten, z. B. :

$\Theta_3\begin{matrix}AsS'''\\KH_2\end{matrix}$, $\Theta_2\left\{\begin{matrix}SbO'''\\K_2\end{matrix}\right.$ $\Theta_2\left\{\begin{matrix}SbO\\K\end{matrix}\right.$, $\Theta_2\begin{matrix}AsO'''\\Na\end{matrix}$

Salz von Bouquet und Cloëz

Auch für den Stickstoff gelten ohne Zweifel den im Vorigen angedeutete ganz ähnliche Beziehungen. Ich vermuthe, dafs die gewöhnliche Salpetersäure die der Metaphosphorsäure correspondirende einbasische Metasäure des Stickstoffs ist, und dafs wie beim Phosphor eine dreibasische und eine vierbasische oder Pyroreihe des Stickstoffs existiren.

Wenn es gelänge, für den Stickstoff ebenfalls eine dreibasische Reihe nachzuweisen, so würde dann die Formel der Salpetersäure $\Theta_2\left\{\begin{matrix}N\Theta'''\\H\end{matrix}\right.$ geschrieben werden müssen, welche den Eigenschaften derselben und der Stickstoffverbindungen überhaupt eben so gut entspricht, wie die Formel $\Theta\left\{\begin{matrix}NO_2'\\H\end{matrix}\right.$. Ver-

bindungen einer dreibasischen Reihe des Stickstoffs werden wahrscheinlich nur solche erhalten werden können, die einen Theil oder allen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt enthalten. Der sogenannte Fünffach-Schwefelstickstoff von Gregory scheint der Ausgangspunkt zur Darstellung solcher Körper zu sein; die Substanz wirkt auf Mercaptan rasch und unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein, das Product ist eine gelbliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei der Destillation theilweise zersetzt wird und eine niedriger siedende, Schwefel und Stickstoff enthaltende Verbindung, wahrscheinlich $S_3\left\{\begin{matrix}NS'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.$, und bei 150° destillirendes zweifach-Schwefeläthyl liefert. Die dreiäquivalentigen Elemente N, P, As, Sb (Bi) bilden noch andere Sauerstoff- und Schwefelverbindungen; diese wiederholen unter einander genau dieselben Beziehungen, wie die gewöhnliche Pyro- und Meta-Phosphorsäure; die folgenden Formeln mögen diefs an einigen Repräsentanten dieser Körper zeigen.

Gewöhnliche Reihe	Pyro-Reihe	Meta-Reihe
$O_2\left\{\begin{matrix}PO'\\Na_4H\end{matrix}\right.$	$S_2\left\{\begin{matrix}PS'\\(Cu_2')_3\end{matrix}\right.$ $S\left\{\begin{matrix}PS\\(Cu_2)\end{matrix}\right.$	
$S_2\left\{\begin{matrix}AsS'\\Ca_3\end{matrix}\right.$	$O_2\left\{\begin{matrix}AsO'\\Ba_3\end{matrix}\right.$ $O\left\{\begin{matrix}AsO\\Ba\end{matrix}\right.$	$O\left\{\begin{matrix}AsO'\\Pb\end{matrix}\right.$
$S_2\left\{\begin{matrix}SbS'\\Pb_3\end{matrix}\right.$	$S_2\left\{\begin{matrix}SbS'\\Pb_3\end{matrix}\right.$ $S\left\{\begin{matrix}SbS\\Pb\end{matrix}\right.$	$S\left\{\begin{matrix}SbS\\Pb\end{matrix}\right.$
Boulangerit	Federerz	Zinkenit.

Ganz analoge Beziehungen existiren noch unter den Verbindungen von Silicium, Zinn und anderen mehräquivalentigen Körpern, und ich habe dieselben schon mehrfach in meinen Vorlesungen über theoretische Chemie hervorgehoben, und z. B. gezeigt, mit wie grofsem Vortheil sie sich in der Chemie der Silicate benutzen lassen.

Heidelberg, den 25. Februar 1861.

6. Ueber die Einwirkung von Sulfophosphorsäureanhydrid auf Methyl- und Amyl-Alkohol;

von Dr. *A. Kovalevsky.*

Nachdem durch die Untersuchung des Herrn Dr. Carius die Reaction von Sulfophosphorsäureanhydrid auf Aethylalkohol untersucht war, schien es noch nöthig, zu prüfen, ob andere Alkohole sich ganz analog verhielten.

Reiner *Methylalkohol*, nach der Methode von Dr. Carius aus benzoësaurem Methyl dargestellt, wirkt sehr energisch und unter starker Wärmeentwickelung auf Sulfophosphorsäureanhydrid ein, es entwickelt sich sehr reichlich Schwefelwasserstoff, und man erhält eine zähe Flüssigkeit, die eine Lösung von *Dimethyldisulfophosphorsäure* in *disulfophosphorsaurem Methyl* ist. Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt:

$$\left(O\begin{cases}CH_3\\H\end{cases}\right)_2 + P_2S_5 = O_2\begin{cases}PS\\S\end{cases}(CH_3)_2 + O_2\begin{cases}PS\\S\end{cases}(CH_3)_2H + OH_2 + SH_2.$$

Disulfophosphorsaures Methyl. — Um diese Verbindung darzustellen, übergiefst man im Kolben mit Ableitungsrohr 1 Mol. Sulfophosphorsäureanhydrid, grob gepulvert, mit etwas mehr als 5 Mol. reinem Methylalkohol und kühlt so lange ab, bis die Gasentwickelung nachläfst; alsdann erwärmt man so lange vorsichtig im Wasserbade, bis sich kein Gas mehr entwickelt und alles Phosphorsulfid gelöst ist. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit 5 bis 6 Mol. Wasser verdünnt, der abgeschiedene Aether rasch mit Wasser abgewaschen, und unter der Luftpumpe oder im Luftstrom bei höchstens 40° getrocknet; die wässerigen Flüssigkeiten enthalten Dimethyldisulfophosphorsäure und noch kleine Mengen von disulfophosphorsaurem Methyl.

Das so erhaltene disulfophosphorsaure Methyl ist eine ölige Flüssigkeit, die auch bei — 12° nicht erstarrt; es ist

farblos, wenn das Phosphorsulfid völlig eisenfrei war, und besitzt einen sehr widrigen durchdringenden Geruch; sein spec. Gew. ist wenig gröfser als das des Wassers. Wird der Aether für sich auf etwa 150° erhitzt, so zersetzt er sich unter heftigem Aufkochen, es destilliren stinkende Producte, die Einfach- und Zweifach-Schwefelmethyl und etwas unveränderten Aether enthalten, während in der Retorte eine braune, nach dem Erkalten harte Masse bleibt, die mit Wasser unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Phosphorsäure liefert; mit Wasserdämpfen destillirt der Aether als farblose Flüssigkeit unzersetzt, nur wird ein Theil desselben dabei in Säuren verwandelt, die in der rückständigen wässerigen Lösung bleiben. Fällt man diese Lösung mit Quecksilberchlorid aus, so entzieht absoluter heifser Alkohol dem getrockneten Niederschlage ein beim Erkalten in glänzenden Blättchen krystallisirendes Quecksilbersalz, wahrscheinlich dimethylmonosulfophosphorsaures Quecksilber. Die Analysen wurden durch Verbrennen mit chromsaurem Blei, oder bei Bestimmung von Schwefel und Phosphor nach der Methode von Carius *) durch Oxydation mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt; ihre Resultate sind folgende :

	1.	2.	3.	4.
Angewandt	0,2210	0,3105	0,2515	0,2840
Erhaltene Kohlensäure . . .	0,1714	0,2405	—	—
Erhaltenes Wasser	0,1054	0,1436	—	—
Erhaltener schwefels. Baryt .	—	—	0,6868	0,7723
Erhaltene phosphors. Magnesia	—	—	0,1640	0,1846

	1 u. 3	2 u. 4	Mittel	Berechn. nach der Formel $\frac{O_2}{S}\Big\vert\frac{PS}{(CH_3)_3}$
Kohlenstoff	21,14	21,12	21,13	20,93
Wasserstoff	5,30	5,14	5,22	5,23
Phosphor	18,21	18,15	18,18	18,03
Schwefel	37,50	37,36	37,43	37,20
Sauerstoff	—	—	—	18,61
				100,00.

*) Diese Annalen CXVI, 1. Auch die im Folgenden noch mitgetheilten Analysen sind in derselben Weise ausgeführt.

Disulfophosphorsaures Methyl wird von Wasser nur wenig gelöst, reichlicher aber von einer wässerigen Lösung der Dimethyldisulfophosphorsäure, und sehr leicht von verdünntem Alkohol; besonders in letzterer Lösung wird es allmälig in Dimethyldisulfophosphorsäure verwandelt, die sich beim Kochen der Lösung wieder unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff weiter zersetzt. Leichter als durch Wasser wird der Aether beim Erwärmen mit alkalischen Schwefelmetallen oder Alkalihydraten unter Bildung von dimethyldisulfophosphorsauren Salzen zerlegt. — Erhitzt man den Aether im zugeschmolzenen Rohr mit Aethylalkohol auf 140 bis 150°, so tritt allmälig Zersetzung ein; nach langem Erhitzen liefert das Product mit Wasser eine Lösung von phosphor- und schwefelhaltigen Säuren, deren eine ein aus heifsem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirendes Quecksilbersalz liefert und wahrscheinlich Dimethylmonosulfophosphorsäure ist; auf der wässerigen Lösung dieser Säuren schwimmt eine nach Schwefelmethyläthyl riechende dünne Flüssigkeit, die unter 70° farblos überdestillirt; die Reaction ist also wohl ohne Zweifel :

$$\begin{matrix}\Theta_2\\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}PS\\ (CH_3)_3\end{matrix}\right. + \Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right. = \Theta_3\left\{\begin{matrix}PS\\ (CH_3)_2H\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}\right..$$

Disulfophosphorsaures Methyl wird von Schwefelsäurehydrat schon in der Kälte unter Entwickelung von schwefliger Säure angegriffen; verdünnt man das Gemenge nach einiger Zeit mit Wasser, so scheidet sich ein schweres Oel ab, das auch bei langem Stehen in der Kälte keine Krystalle abscheidet; die wässerige Flüssigkeit enthält Methylschwefelsäure. Eben so wenig erhält man krystallinische Verbindungen bei längerem Stehen des Aethers mit Chlorcalcium und wenig Wasser. Das unter Anwendung von Schwefelsäurehydrat erhaltene schwere Oel liefert beim Erwärmen mit Schwefelammonium dimethyldisulfophosphorsaures Ammonium

und noch wenigstens *ein* anderes Salz, welches letztere ein in Alkohol unlösliches Quecksilbersalz giebt; das schwere Oel ist daher wahrscheinlich ein Gemenge von tetrasulfopyrophosphorsaurem Methyl mit einem Aether der Metareihe.

Phosphorsuperchlorid wirkt sehr energisch auf disulfophosphorsaures Methyl ein; trägt man unter Abkühlung in 1 Mol. des Aethers 1 Mol. Phosphorsuperchlorid ein, so entsteht eine Flüssigkeit, die nach Entfernung des gleichzeitig gebildeten Chloräthyles und Phosphoroxychlorides durch vorsichtiges Erwärmen im Luftstrom, zuletzt bei 110°, einen scharfen Geruch besitzt, an der Luft schwach raucht, mit Alkalien Chlormetalle und dimethyldisulfophosphorsaure Salze, aber bei langsamer Zersetzung mit Wasser keine krystallinische Verbindung liefert. Dieses Chlorid ist ohne Zweifel

$$\text{Dimethyloxydisulfophosphorchlorid} = \left.\begin{matrix}\Theta\\ S\\ Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}PS\\ (CH_3)_2\end{matrix}.$$

Disulfophosphorsaures Methyl löst frisch gefälltes Quecksilberjodid auf und liefert damit eine in Nadeln krystallisirende Verbindung; diese läfst sich leichter erhalten durch Erwärmen des dimethyldisulfophosphorsauren Quecksilbers mit Jodäthyl, bis die erst entstandene klare Lösung Jodquecksilber abzuscheiden anfängt, wo beim Erkalten die Verbindung krystallisirt. Die Verbindung verhält sich wie die correspondirende Aethylverbindung; ihre alkoholische Lösung scheidet beim Kochen ziemlich rasch fast alles Jodquecksilber ab.

Dimethyldisulfophosphorsäure. — Diese Säure findet sich neben wenig Phosphorsäure in den wässerigen Flüssigkeiten von der Abscheidung des disulfophosphorsauren Methyles. Diese Lösungen digerirt man bei 30 bis 40° mit Marmor, bis sich in der noch sauren Flüssigkeit eine reichliche Menge des leichtlöslichen Calciumsalzes befindet, und fällt nach dem Filtriren mit essigsaurem Blei völlig aus. Der weifse käsige

Niederschlag von fast reinem dimethyldisulfophosphorsaurem Blei wird nach dem Auswaschen und Abpressen zwischen Papier aus siedendem absolutem Alkohol krystallisirt. Zur Darstellung der freien Säure kann dieses Bleisalz alsdann in verdünnter alkoholischer Lösung durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden; durch Verdampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit an der Luft, Abscheidung von etwas ausgeschiedenem Schwefel durch Zusatz von Wasser, Filtriren und Verdampfen unter der Luftpumpe erhält man endlich die Dimethyldifulsophosphorsäure als sehr saure zähe Flüssigkeit, in der sich auch wohl krystallinische Massen bilden, die an der Luft zerfliefsen.

Dimethyldisulfophosphorsäure zersetzt sich beim Erwärmen schon unter 100°, wobei stets Methylsulfhydrat auftritt; in verdünnterer wässeriger Lösung gekocht entwickelt sie aber vorzüglich Schwefelwasserstoff und in der rückständigen Lösung findet sich dann die oben schon erwähnte Säure, die mit Quecksilber ein aus siedendem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirendes Salz bildet, indessen neben Phosphorsäure und anderen Säuren.

Die Salze der Dimethyldisulfophosphorsäure mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich, das Ammoniumsalz an der Luft zerfliefsend; man erhält sie am besten durch Behandlung des Bleisalzes mit alkalischen Schwefelmetallen. Aus der wässerigen Lösung dieser Salze oder der freien Säure fällen die Salze der sogenannten schweren Metalle, auch der stärksten Säuren, oder deren Chloride die Dimethyldisulfophosphorsäure vollständig aus als käsig-flockige Fällungen der in Wasser unlöslichen Salze jener Metalle. Alle diese Salze lösen sich sehr wenig in kaltem, reichlich dagegen in heifsem Alkohol oder Aether und besonders Benzol, und krystallisiren beim Erkalten der Lösung zum Theil sehr schön; die wässerige Lösung der Dimethyl-

disulfophosphorsäure oder ihrer löslichen Salze wird von Eisenchlorid nicht schwarz und körnig, wie die entsprechende Aethylverbindung, sondern hellrothbraun, flockig gefällt; der Niederschlag dieses Eisenoxydsalzes löst sich sehr leicht selbst in verdünntem Alkohol auf. Quecksilberoxydulsalze fällen aus der Säure und ihren Salzen sogleich schwarzes Schwefelmetall; alle übrigen Salze lassen sich dagegen im trockenen Zustande auf 100° erhitzen und in alkoholischer Lösung kochen, ohne Zersetzung zu erleiden.

Dimethyldisulfophosphorsaures Calcium wird wie oben angegeben aus dem Bleisalze erhalten; seine wässerige Lösung darf in der Wärme nur sehr wenig concentrirt werden, da es sonst unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein schwerlösliches krystallinisches Calciumsalz abscheidet; durch Abdampfen unter der Luftpumpe erhält man das Salz in aus Wärzchen zusammengesetzten Rinden. Das Salz löst sich sehr reichlich aber sehr langsam in Wasser; die Lösung wird beim Abdampfen syrupdick, bevor sie Salz abscheidet; in Alkohol und Aether löst sich das Salz nur wenig.

Dimethyldisulfophosphorsaures Blei krystallisirt aus der heifsen alkoholischen Lösung in schönen, stark glänzenden weifsen Prismen, die lang zugespitzt und oft $^1/_2$ Zoll lang sind. Das Salz ist luftbeständig, schmilzt unter 100° und kann ohne Zersetzung zu erleiden in alkoholischer Lösung gekocht, oder trocken auf 100° erwärmt werden. Die analytischen Resultate des unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Salzes sind folgende:

	1.	2.
Angewandt	0,5125	0,5540
Erhaltene Kohlensäure . . .	0,1757	—
Erhaltenes Wasser	0,1149	—
Erhaltenes Bleioxyd	—	0,2354
Erhaltene phosphors. Magnesia	—	0,2310
Erhaltener schwefels. Baryt .	—	0,9938.

	1. und 2.	Berechnet nach der Formel $\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}PS\\(CH_3)_2Pb\end{matrix}$:
Kohlenstoff	9,35	9,20
Wasserstoff	2,49	2,30
Blei	39,45	39,77
Phosphor	11,64	11,84
Schwefel	24,63	24,54
Sauerstoff	—	12,35
		100,00.

Dimethyldisulfophosphorsaures Quecksilber, $\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}PS\\(CH_3)_2Hg\end{matrix}$, krystallisirt aus heifsem absolutem Alkohol oder aus Benzol beim Erkalten in glänzenden, zu Gruppen vereinigten kürzeren Prismen oder Nadeln, die aber meist sehr klein sind. Es löst sich weniger leicht in heifsem Alkohol und ist in der Wärme leichter zersetzbar, als das Bleisalz.

Amylalkohol wirkt weniger energisch als Methyl- und Aethyl-Alkohol auf Sulfophosphorsäureanhydrid ein und die Reaction beendet sich bei gewöhnlicher Temperatur erst nach langem Stehen, bei gelindem Erwärmen dagegen schon in kurzer Zeit. Die Reaction findet allerdings ähnlich der des Methylalkohols statt, unterscheidet sich aber darin von letzterer, dafs nicht disulfophosphorsaures, sondern tetrasulfophosphorsaures Amyl und weniger Schwefelwasserstoff dabei auftreten. Da etwa im Ueberschufs angewandter Amylalkohol sich nur sehr schwer von dem gebildeten Aether trennen läfst, so wurden hier auf 1 Mol. Sulfophosphorsäureanhydrid nicht ganz 5 Mol. Amylalkohol angewandt, während bei den Versuchen mit Methylalkohol und den von Carius mit Aethylalkohol angestellten stets auf 1 Mol. Anhydrid etwas mehr als 5 Mol. Alkohol kamen. Ich vermuthete daher, dafs hierin die erwähnte Verschiedenheit der Reaction des Amylalkohols liege, und stellte auch mit Methyl- und Aethylalkohol Versuche mit überschüssigem Sulfophosphorsäureanhydrid an; die Versuche zeigten indessen, dafs dieser Ueberschufs des An-

hydrides unverändert bleibt, sobald nicht zuletzt auf eine Temperatur über 100° erhitzt wird, wo sich dann schon die erst gebildeten Säuren wieder zersetzen; ferner ergaben die Versuche, dafs die Producte der unter 100° beendeten Reaction genau dieselben waren, wie ich für überschüssigen Methylalkohol und Carius für Aethylalkohol gefunden hatten. — Die Reaction findet wahrscheinlich statt nach der Gleichung:

$$\left(O\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right.\right)_{18} + (P_2S_5)_3 = S_3\left\{{}_{(C_5H_{11})_3}^{PS}\right. + \left(\begin{matrix}O_3\\S\end{matrix}\left\{{}_{(C_5H_{11})_3H}^{PS}\right.\right)_5 + (OH_2)_3 + 8H_2.$$

Tetrasulfophosphorsaures Amyl. — Zur Darstellung dieses Aethers und der Diamyldisulfophosphorsäure übergiefst man 1 Mol. eisenfreies Sulfophosphorsäureanhydrid grob gepulvert mit nicht ganz 5 Mol. reinem Amylalkohol und unterstützt die Einwirkung durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt und eine klare zähe Lösung entstanden ist. Letztere wird mit dem mehrfachen Volum kalten Wassers gemischt, der von der Lösung der Diamyldisulfophosphorsäure abgehobene Aether rasch mit kaltem Wasser wiederholt gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet; dem Waschwasser setzt man anfangs zweckmäfsig etwas Aethylalkohol zu, um den etwa vorhandenen Amylalkohol völlig zu entfernen. — Tetrasulfophosphorsaures Amyl wird so als dickflüssige gelbe, oder bei Anwendung von eisenhaltigem Phosphorsulfid fast schwarze Flüssigkeit erhalten, die in der Kälte nicht erstarrt und schwach aber sehr widrig riecht; es ist unlöslich in Wasser und sinkt darin unter, schwimmt aber auf gesättigter Chlornatriumlösung; mit Alkohol mischt es sich nur, wenn dieser völlig wasserfrei ist. Der Aether zersetzt sich schon wenig über 100° und liefert dabei besonders Einfach-Schwefelamyl; beim Kochen mit Wasser destillirt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Amylalkohol und wahrscheinlich auch Amyl-

mercaptan; die in der Retorte rückständige wässerige Flüssigkeit enthält neben anderen Säuren auch Diamyldisulfophosphorsäure; dieselbe Säure bildet sich vorherrschend bei Zersetzung des Aethers in alkoholischer Lösung durch Alkalihydrate oder lösliche Schwefelmetalle, während Diamyltetrasulfophosphorsäure dabei nicht erhalten werden konnte. — Tetrasulfophosphorsaures Amyl wird von Schwefelsäurehydrat heftig und unter Entwickelung von schwefliger Säure angegriffen, bildet aber keine krystallinischen Producte; durch Chlorcalcium und Wasser scheint der Aether nicht verändert zu werden.

Die Analyse eines fast farblosen Präparates führte zu folgenden Resultaten:

	1.	2.	3.
Angewandt	0,1307	0,2799	0,1991
Erhaltene Kohlensäure	0,2284	0,4949	—
Erhaltenes Wasser	0,1030	0,2231	—
Erhaltene phosphors. Magnesia .	—	—	0,0620
Erhaltener schwefels. Baryt . .	—	—	0,5005.

	1 u. 3	2.	Mittel	Berechnet nach der Formel $S_3\left|\begin{matrix}PS\\(C_5H_{11})_2\end{matrix}\right.$
Kohlenstoff	48,35	48,22	48,28	48,40
Wasserstoff	8,76	8,85	8,80	8,86
Phosphor	8,64	—	8,64	8,33
Schwefel	34,50	—	34,50	34,41
	100,25		100,22	100,00.

Diamyldisulfophosphorsäure. — Diese Säure findet sich fast rein in der wässerigen Flüssigkeit, aus der das tetrasulfophosphorsaure Amyl abgeschieden wurde; man neutralisirt dieselbe, um die vorhandene Phosphorsäure zu entfernen, theilweise mit kohlensaurem Baryt und fällt die filtrirte Lösung mit essigsaurem Blei völlig aus. Der weifse käsige Niederschlag wird nach dem Abpressen zwischen Papier aus siedendem Alkohol krystallisirt, die Krystalle zur Entfernung kleiner Mengen einer harzigen Substanz mit schwachem Al-

kohol abgewaschen und nochmals aus siedendem Alkohol krystallisirt. — Zur Darstellung der freien Säure wird die verdünnte alkoholische Lösung des Bleisalzes mit überschüssigem Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, durch Vermischen mit Wasser und Filtriren vom Schwefel befreit und unter der Luftpumpe eingedampft, wo endlich ein sehr saurer farbloser Syrup von schwachem Geruch bleibt, der aber schon andere als Zersetzungsproducte der Diamyldisulfophosphorsäure mit Wasser auftretende Säuren beigemengt enthält; dieselben Säuren bilden sich rascher unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff beim Kochen der wässerigen Lösung.

Die Salze der Diamyldisulfophosphorsäure besitzen denselben eigenthümlichen Geruch wie die freie Säure; die in Wasser löslichen der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden stellt man aus dem Bleisalze durch Behandlung mit Schwefelmetallen dar, ähnlich wie die dimethyldisulfophosphorsauren Salze; das Barytsalz krystallisirt in zu Häufchen vereinigten mikroscopischen Nädelchen. Die in Wasser unlöslichen Salze der schweren Metalle werden durch deren Salze oder Chloride aus der wässerigen Lösung der freien Säure oder eines löslichen Salzes als käsige Niederschläge gefällt; sie sind alle in Alkohol, Aether und Benzol, besonders in der Wärme, leicht löslich; die Lösungen können gekocht und die trockenen Salze meist über 100° erhitzt werden, ohne dafs eine Zersetzung erfolgt; sie schmelzen meist unter 100°.

Diamyldisulfophosphorsaures Blei schmilzt unter 70°, löst sich in heifsem absolutem Alkohol nach allen Verhältnissen und ist darin auch in der Kälte ziemlich löslich; es krystallisirt in vierseitigen rhombischen Täfelchen, oder bei sehr langsamer Krystallisation in grofsen, sehr regelmäfsigen kurzen monoklinoëdrischen Prismen, gewöhnlich nur $\infty P . 0 P$ zei-

gend. Die Analyse des wie oben angegeben gereinigten und über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrockneten Salzes gab folgende Resultate :

	1.	2.	3.
Angewandt	0,2315	0,3214	0,4210
Erhaltene Kohlensäure . . .	0,2724	—	—
Erhaltenes Wasser	0,1275	—	—
Erhaltenes Bleioxyd	—	0,0957	0,1246
Erhaltene phosphors. Magnesia	—	0,0938	0,1290
Erhaltener schwefels. Baryt .	—	0,4044	0,5344.

	1 u. 2.	3.	Mittel	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}PS\\(C_5H_{11})_2Pb\end{matrix}$
Kohlenstoff	32,09	—	32,09	32,21
Wasserstoff	6,12	—	6,12	5,90
Blei	27,65	27,48	27,56	27,83
Phosphor	8,15	8,56	8,35	8,32
Schwefel	17,28	17,39	17,33	17,18
Sauerstoff	—	—	—	8,59
				100,00.

Heidelberg, den 25. Februar 1861.

7. Ueber die Doppelsulfide der Alkoholradicale;

von *L. Carius.*

Da die sogenannten Mercaptane im chemischen Verhalten vollkommen analog sind den gewöhnlichen Oxyalkoholen *), und ebenso die einfachen Sulfide den einfachen Oxyden der Alkoholradicale, so liefs sich mit Sicherheit die Existenz von gemischten Sulfiden voraussagen, die bei einäquivalentigen Alkoholradicalen in 1 Mol. 2 Atome zweier verschiedener

*) Vgl. oben : Einwirkung der Säureanhydride auf Aethylsulfoalkohol.

solcher Radicale enthalten. Herr E. Linnemann stellte daher Versuche an, diese Körper darzustellen, welche indessen nicht vollständig zu dem gewünschten Resultate führten (siehe unten). Später habe ich diese Körper nach einer Reaction erhalten, welche vergleichbar ist der von Williamson aufgefundenen Entstehung von Aethylmethyloxyd durch Einwirkung von Methylalkohol auf Aethylschwefelsäure; diese Entstehungsweise scheint allgemein zu sein: Einwirkung eines Oxyalkohols auf den Oxysulfoäther oder Sulfoäther eines anderen Alkoholradicales und einer mehrbasischen Säure bei einer der Zersetzungstemperatur des Aethers nahe liegenden Temperatur. Die Reaction ist aber von mir bis jetzt mit Sicherheit nur nachgewiesen für die drei Aether der Reihe der dreibasischen Phosphorsäure:

$$\overset{\Theta_2}{S}\Big\{\overset{PS}{(C_2H_5)_3}, \qquad \overset{\Theta}{S_2}\Big\{\overset{PS}{(C_2H_5)_3} \quad \text{und} \quad S_3\Big\{\overset{PS}{(C_2H_5)_3},$$

und von Hrn. A. Kovalevsky für das disulfophosphorsaure Methyl und das tetrasulfophosphorsaure Amyl. Die Reaction ist z. B. für das disulfophosphorsaure Aethyl und Methylalkohol:

$$\overset{\Theta_2}{S}\Big\{\overset{PS}{(C_2H_5)_3} + \Theta\Big\{\overset{CH_3}{H} = \Theta_3\Big\{\overset{PS}{(C_2H_5)_2H} + S\overset{C_2H_5}{CH_3}.$$

Indessen findet die Reaction niemals ohne Nebenproducte statt, die wie es scheint hauptsächlich von der Zersetzung der entstehenden Diäthylsäure für sich bei der hohen Temperatur, oder auch unter weiterem Einflufs von Alkohol herrühren.

Aethylmethylsulfid, $S\Big\{\overset{CH_3}{C_2H_5}$. — Zur Darstellung dieses Körpers wie der folgenden wendet man am besten disulfophosphorsaures Aethyl an, da dieses von den Aethern seiner Reihe am leichtesten darzustellen ist, und besonders, da es weniger Schwefeläthyl als Zersetzungsproduct liefert, wie die schwefelreicheren Aether. Dieser Aether wird mit seinem

doppelten Volum von reinem, völlig wasserfreiem Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt, wobei besonders anfangs darauf zu sehen ist, dafs die Temperatur nicht zu hoch wird, da der Aether schon bei etwa 160° für sich allein zersetzt wird und dann viel Schwefeläthyl entsteht. Nach ein- bis mehrstündigem Erhitzen ist die Reaction beendet; das Rohr enthält nun eine dünne bräunliche Flüssigkeit und eine fast farblose glasartige Masse, die sich leicht in Wasser löst*). Die ätherartige Flüssigkeit ist fast reines Aethylmethylsulfid, sobald man genügend Methylalkohol anwandte und nicht zu stark erhitzte; sie enthält stets kleine Mengen von Aethylsulfid und zuweilen von unzersetztem Aether; man reinigt sie durch Destillation.

Schwefeläthylmethyl ist eine farblose sehr dünne Flüssigkeit, deren sehr unangenehmer Geruch mehr an den des Schwefelmethyls als des Schwefeläthyls erinnert; sein Siedepunkt liegt bei 58,8 bis 59°,5 C. (corrigirt) bei 0^m,757 Druck, also 17°,7 höher als der des Methylsulfides, 41°,0, aber 32°,2 niedriger als der des Aethylsulfides, 91°. Die Analysen wurden ausgeführt durch Verbrennung mit chromsaurem Blei, und die Bestimmung des Schwefels durch Oxydation mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr; ihre Resultate sind folgende :

	1.	2.	3.	4.
Angewandt	0,1958	0,2246	0,2158	0,1898
Erhaltene Kohlensäure	0,3392	0,3920	—	—
Erhaltenes Wasser	0,1806	0,2160	—	—
Erhaltener schwefels. Baryt . .	—	—	0,6637	0,5798.

*) In dieser Masse lassen sich nachweisen : Diäthylmonosulfophosphorsäure, die fast immer beträchtlich vorherrscht, Monäthylmonosulfophosphorsäure und Phosphorsäure in kleinen Mengen.

	1 u. 3.	2 u. 4.	Mittel	Berechnet nach der Formel $S\{^{CH_3}_{C_2H_5}$
Kohlenstoff	47,25	47,60	47,42	47,37
Wasserstoff	10,25	10,69	10,47	10,53
Schwefel	42,25	41,91	42,08	42,10
	99,75	100,20	99,97	100,00.

Die Dampfdichte wurde nach der Methode von Gay-Lussac in Bunsen's Wasserdampfbade *) bestimmt und dabei folgende Resultate erhalten :

	Versuch 1	Versuch 2
Angewandte Substanz	0,1752	0,1612
Volum in Cubikcentimetern	74,765	70,271
Temperatur	100°	100°
Druck	0^m,7381	0^m,7041
Vol. bei 0° u. 0^m,76 Druck	53,997	47,761
Dampfdichte	2,5084	2,6090.

1 Volum Dampf wiegt nach der Rechnung 2,6258.

Aethylmethylsulfid giebt, wie die bekannten einfachen Sulfide der Alkoholradicale, krystallinische Verbindungen mit Metallchloriden; die weingeistige Lösung zu einer solchen von Quecksilberchlorid gesetzt, fällt in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche kleine glänzende Blättchen, die unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse 8,92 pC. Schwefel gaben, während die Formel $S\{^{CH_3}_{C_2H_5}, Hg_2Cl_2$ 9,22 pC. Schwefel verlangt. — Eine kleine Menge des Sulfides wurde, um Verlust zu vermeiden, im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure von 1,1 spec. Gewicht im Wasserbade erwärmt, das Product der Oxydation nach dem Abdampfen der Salpetersäure in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Blei neutralisirt; das Filtrat gab beim Verdunsten nur Krystallblättchen von äthylschwefligsaurem Blei, aber keine Krystalle von methylschwefligsaurem Blei.

*) Gasometrische Methode, S. 52.

Aethylamylsulfid, $S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.$. — Zur Darstellung dieses Doppelsulfides erhitzt man 1 Mol. disulfophosphorsaures Aethyl mit nahezu 2 Mol. reinem Amylalkohol im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 150°, bis die Ausscheidung von Säuren nicht mehr zunimmt; diese Ausscheidung hat dieselbe Zusammensetzung und dieselbe glasartige Beschaffenheit, wie bei Darstellung des Methyläthylsulfides; die davon abgegossene Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen, um etwa verhandene kleine Mengen Aethylsulfid und noch unzersetzten Aether zu entfernen; das zwischen 120 bis gegen 140° erhaltene Destillat mischt man mit seinem mehrfachen Volum Aethylalkohol, fällt mit Wasser, wiederholt dieselbe Operation und wascht endlich mit Wasser, bis man sicher sein kann, dafs aller Amylalkohol entfernt ist.

Aethylamylsulfid ist eine farblose, nach Schwefeläthyl und Amyl riechende Flüssigkeit, die bei 132,0 bis 133°,5 (corrigirt) bei $0^m,758$ vollständig überdestillirt. Ihr Siedepunkt weicht also ebenfalls beträchtlich von dem der gewöhnlich vorkommenden Regel entsprechenden ab. Die weingeistige Lösung des Sulfides bringt in einer Quecksilberchloridlösung eine weifse Fällung hervor. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert dieses Doppelsulfid nur äthylschweflige Säure; amylschweflige Säure liefs sich nicht nachweisen.

Die Resultate der wie bei dem Methyläthylsulfid ausgeführten Analyse sind folgende:

	1.	2.	3.
Angewandt	0,2855	0,1344	0,3016
Erhaltene Kohlensäure . .	0,6645	—	—
Erhaltenes Wasser	0,3170	—	—
Erhaltener schwefels. Baryt .	—	0,2373	0,5298.

	1 u. 2.	3.	Mittel	Berechnet nach der Formel $S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.$
Kohlenstoff	63,48	—	63,48	63,62
Wasserstoff	12,34	—	12,34	12,14
Schwefel	24,25	24,13	24,19	24,24
	100,07		100,01	100,00.

Die Bestimmung der Dampfdichte, nach der Methode von Gay-Lussac und im Paraffinbade ausgeführt, gab folgende Resultate :

Angewandte Substanz	Volum in Cubikcentim.	°C.	Druck	Vol. bei 0° u. 0^{m},760
Grm. 0,2176	68,567	195,2	0,7080	37,417.

	gefunden	berechnet
Dampfdichte	4,4954	4,5606.

Heidelberg, den 25. Februar 1861.

Verfahren zur Bestimmung der Härte des Wassers; von *Pierce B. Wilson.*

Die Clark'sche*) Methode der Härtebestimmung des Wassers beruht auf dem Verhalten der alkalischen Erden zur Seife; diese bilden bekanntlich mit Seife in Wasser unlösliche Verbindungen, so dafs bei Zusatz einer Seifenlösung zu einem kalkhaltigen Wasser erst dann beim Schütteln ein bleibender Schaum entsteht, wenn aller Kalk ausgefällt ist.

Als Härtegrad bezeichnet Clark den Gehalt von 1 Thl. kohlensaurem Kalk in 70,000 Thl. Wasser (1 Gran auf 1 Gallon), oder 1 Thl. Kalk (CaO) in 125,000 Thl. Wasser. Er bereitet sich die nothwendige Normallösung durch Auflösen von 16 Grs. kohlensaurem Kalk in Salzsäure, Ver-

*) Repertory of Patent Inventions for 1841. On the examination of water for towns for its hardness etc. by Th. Clark 1847. A new Process for purifying the waters supplied to the metropolis, by Th. Clark, London 1859; J. Moser, Wiener Acad. Berichte 1850, April, 844; Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1850, 608.

dunsten zur Trockne und Wiederauflösen in 70,000 Grs. destillirten Wassers. Diese Lösung bezeichnet er als Normallösung von 16° Härte. Die Seifenlösung bereitet er durch Auflösen von Talgseife in Weingeist von 56° Tr. = 0,921 spec. Gewicht und Verdünnen dieser Lösung, so dafs 32 Vol. genau hinreichen, um in 100 Vol. der Normalkalklösung von 16° Härte beim Schütteln einen fünf Minuten lang stehenbleibenden Schaum zu bilden.

Da nun der Verbrauch an Seifenlösung nicht in demselben Verhältnifs steigt, wie der Gehalt an gelösten Salzen der alkalischen Erden zunimmt, so verfertigt sich Clark sechszehn verschiedene Lösungen, von 1 bis 16° Härte, titrirt jede mit Seifenlösung und stellt die erhaltenen Resultate in folgender Tabelle zusammen :

Härtegrade :		Anzahl der verbrauchten CC. Seifenlösung	Unterschied eines Härtegrades mit dem folgenden
100 CC. Wasser von	0°	1,4	
	1	3,2	1,8
	2	5,4	2,2
	3	7,6	2,2
	4	9,6	2,0
	5	11,6	2,0
	6	13,6	2,0
	7	15,6	2,0
	8	17,5	1,9
	9	19,4	1,9
	10	21,3	1,9
	11	23,1	1,8
	12	24,9	1,8
	13	26,7	1,8
	14	28,5	1,8
	15	30,3	1,8
	16	32,0	1,7.

Um nun Wasser auf seinen Härtegrad zu prüfen, mifst man 100 CC. desselben mit einer Pipette ab, läfst sie in ein 300 bis 400 CC. fassendes Glas mit eingeriebenem Stöpsel fliefsen und setzt dann so lange von der Seifenlösung tropfen-

weise hinzu, bis sich beim Schütteln ein wenigstens fünf Minuten lang stehenbleibender Schaum bildet; alsdann liest man die Anzahl der verbrauchten CC. Seifenlösung ab und findet aus obiger Tabelle den Härtegrad.

Diese Tabelle reicht nur bis zu 16° Härte. Es giebt aber Wasser, welche eine gröfsere Härte haben. Hat man ein Wasser, für welches 32 CC. Seifenlösung nicht hinreichen, um den Schaum zu bilden, so mufs man einen zweiten Versuch anstellen, zu welchem man nur 50 CC. des fraglichen Wassers und 50 CC. destillirtes Wasser nimmt. In diesem Falle ist das erhaltene Resultat zu verdoppeln.

Auf Fehling's Veranlassung stellten A. Faifst und C. Knaufs*) eine Reihe von Versuchen an, um die Brauchbarkeit dieser Methode zu prüfen.

Als Härtegrad bezeichnen diese Chemiker 1 Thl. Kalk (CaO) auf 100,000 Thle. Wasser.

Die Seifenlösung stellten sie auf folgende Weise her: 30 Grm. ziemlich ausgetrocknete Natronölseife werden in 3 Liter Weingeist von 90° Tralles gelöst, die trübe Lösung wird von etwa ausgeschiedenem kohlensaurem Natron abfiltrirt und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Beim Gebrauch verdünnen sie 200 Grm. dieser Lösung zuerst mit 150 Grm. Wasser, um den Weingeist der Lösung auf 56° Tr. zu bringen, alsdann mit 130 Grm. Weingeist von 56° Tr. Von dieser Lösung sollen 45 CC. hinreichen, um in 100 CC. Wasser, welches 12 Milligrm. Kalk enthält, einen fünf Minuten lang stehenbleibenden Schaum zu bilden.

Sie fanden, dafs, wenn man zur Darstellung der Normalseifenlösung gewöhnliche Natrontalgseife nimmt und diese in

---

*) Gewerbeblatt aus Würtemberg 1852, 193 bis 205; chem. Centralblatt 1852, 513

Weingeist von 56° Tr. löst, wie es Clark und Moser vorschreiben, diese Lösung sich unter Abscheidung einer unlöslichen Seife zersetzt. In der grofsen Verdünnung fanden sie den Grund nicht; stärkere Lösungen gelatinirten. Sie bemerken jedoch, dafs sich vielleicht nicht alle Seifen so verhalten.

Sie fanden ferner, dafs die Seifenlösung einen ganz bestimmten Concentrationsgrad haben mufs, weil nur dann ein Schaum hervorgebracht werden kann, welcher unter gleichen Umständen das gleiche Verhalten zeigt, und berichtigen hiernach die Angabe Bolley's, als sei die Seifenlösung so zu titriren, dafs bei sehr hartem Wasser doch nicht mehr wie 45 bis 50 CC. Seifenlösung erfordert werden. Sie fanden aber auch, dafs der Kalkgehalt in verdünnten Kalklösungen gewisse Grenzen nicht überschreiten darf, da schon bei Wasser, welches auf 100000 Thle. mehr als 12 Thle. Kalk enthält, auf Zusatz von Seifenlösung ein häutiger, stehenbleibender Schaum gebildet wird, bevor aller Kalk gefällt ist.

Zum Titriren der Seifenlösung bedienten sie sich neutraler Chlorcalciumlösungen, welche in 100 Grm. eine 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 bis 12 Milligrm. Kalk entsprechende Menge Chlorcalcium enthielten. Von diesen Lösungen gaben sie 100 Grm. in 300 bis 400 CC. fassende Flaschen und liefsen aus einer Burette so lange Seifenlösung hinzufliefsen, bis sich bei heftigem Schütteln ein fünf Minuten lang stehenbleibender Schaum gebildet hatte. Die erhaltenen Resultate stellen sie in folgender Tabelle zusammen:

		Normalseifenlösung	Differenz
100 Grm.	destillirtes Wasser erfordern	1,4 CC.	
100 „	CaCl-Lösung, worin 0,5 Mgrm. CaO, erfordern	3,4	2,0
100 „	„ „ 1,0 „ „ „	5,4	2,0
100 „	„ „ 1,5 „ „ „	7,4	2,0
100 „	„ „ 2,0 „ „ „	9,4	2,0
100 „	„ „ 2,5 „ „ „	11,3	1,9

							Normalseifenlösung	Differenz
100 Grm.	CaCl-Lösung,	worin	3,0	Mgrm.	CaO,	erfordern	13,2 CC.	1,9
100 „	„	„	3,5	„	„	„	15,1	1,9
100 „	„	„	4,0	„	„	„	17,0	1,9
100 „	„	„	4,5	„	„	„	18,9	1,9
100 „	„	„	5,0	„	„	„	20,8	1,9
100 „	„	„	5,5	„	„	„	22,6	1,8
100 „	„	„	6,0	„	„	„	24,4	1,8
100 „	„	„	6,5	„	„	„	26,2	1,8
100 „	„	„	7,0	„	„	„	28,0	1,8
100 „	„	„	7,5	„	„	„	29,8	1,8
100 „	„	„	8,0	„	„	„	31,6	1,8
100 „	„	„	8,5	„	„	„	33,3	1,7
100 „	„	„	9,0	„	„	„	35,0	1,7
100 „	„	„	9,5	„	„	„	36,7	1,7
100 „	„	„	10,0	„	„	„	38,4	1,7
100 „	„	„	10,5	„	„	„	40,1	1,7
100 „	„	„	11,0	„	„	„	41,8	1,7
100 „	„	„	11,5	„	„	„	43,4	1,6
100 „	„	„	12,0	„	„	„	45,0	1,6.

Mit Hülfe dieser Tabelle bestimmen sie den Kalkgehalt des Wassers, wenn dieser 0,00012 nicht übersteigt; ist dieses der Fall, so wird das Wasser entsprechend verdünnt*).

Da der Gebrauch von Tabellen diese Methode für die Praxis unbequem macht, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig eine Reihe von Versuchen angestellt, um ein Mittel zu finden, welches die oben angeführten Tabellen überflüssig macht.

---

*) Im Jahre 1855 haben die französischen Chemiker Boutron und F. Boudet der Pariser Academie der Wissenschaften eine Abhandlung eingereicht, in welcher das Clark'sche Verfahren als ein neues, von ihnen ermitteltes beschrieben wird. Die Pariser Academie der Wissenschaften hat Boutron und Boudet für diese Leistung einen Preis (von 2000 Francs) zugesprochen. Dafs dieses Verfahren lange bekannt und sehr verbreitet war, wurde von diesen Herren eben so wenig wie Clark's Name erwähnt. Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1855, 770; Chem. Centralblatt 1855, 343.

Anstatt der von Clark angewandten Chlorcalciumlösung benutzte ich zu meinen Versuchen eine Gypslösung, welche ich durch Auflösen von 1 Thl. CaO, SO_3, 2 HO in 2543 Thln. Wasser bereitete. Diese Lösung entspricht der Clark'schen von 16 Thln. CaO, CO_2 in 70000 Thln. Wasser.

Die Seifenlösung bereitete ich nach dem von Faifst angegebenen Verfahren, durch Auflösen von 30 Grm. Natronölseife in Weingeist von 56° Tr., und titrirte diese Lösung, dafs 32 CC. genau hinreichten, um in 100 CC. meiner Normalgypslösung von 16° Härte beim Schütteln einen fünf Minuten lang stehenbleibenden Schaum zu bilden.

Ich habe zuerst dem zu prüfenden Wasser eine gesättigte Kochsalzlösung hinzugesetzt, um die Seife unlöslicher zu machen, indem ich glaubte, hierdurch würde die Reaction regelmäfsig werden, fand aber, dafs das Quantum der hinzuzusetzenden Kochsalzlösung für jeden Härtegrad ein wechselndes ist, so dafs hierfür ebenfalls eine Tabelle angefertigt werden müfste.

Alsdann versuchte ich, ob durch Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Natron eine Regelmäfsigkeit der Reaction bewirkt würde. Diese hat mir das gewünschte Resultat gegeben. Ich fand, dafs ein Zusatz von 4 CC. einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron genügt, um die Reaction zu einer regelmäfsigen zu machen. Durch dieses Mittel werden alle Kalksalze im Wasser in eine und dieselbe Kalkverbindung, nämlich in kohlensauren Kalk verwandelt, welcher bis zu einer gewissen Verdünnung gelöst bleibt.

Die Versuche habe ich auf folgende Weise angestellt: Zuerst machte ich mir aus meiner Normalkalklösung von 16° Härte durch entsprechendes Verdünnen mit destillirtem Wasser 16 Lösungen von 1 bis 16° Härte. Von diesen Lösungen wurden 100 CC. mit einer Pipette abgemessen, in ein 400 CC. fassendes Glas mit eingeriebenem Stöpsel gefüllt, 4 CC. einer

kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron hinzugesetzt und dann aus einer Quetschhahnburette von der Seifenlösung hinzufliefsen gelassen, bis sich beim Schütteln ein leichter Schaum bildete, alsdann wurde die Seifenlösung tropfenweise hinzugesetzt, nach jedem hinzugesetzten Tropfen wurde geschüttelt, bis sich nach Zusatz des letzten Tropfens ein fünf Minuten lang stehenbleibender, feinblasiger Schaum gebildet hatte.

In folgender Tabelle stelle ich die erhaltenen Resultate zusammen :

Härtegrade :		kohlensaure Natronlösung	Seifenlösung
100 CC. Wasser von	0°,5	4 CC.	1 CC.
	1	4	2
	2	4	4
	3	4	6
	4	4	8
	5	4	10
	6	4	12
	7	4	14
	8	4	16
	9	4	18
	10	4	20
	11	4	22
	12	4	24
	13	4	26
	14	4	28
	15	4	30
	16	4	32

Um nun ein Wasser auf seinen Härtegrad zu prüfen, mifst man 100 CC. desselben ab, setzt 4 CC. einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron hinzu und läfst so lange von der Seifenlösung hinzufliefsen, bis sich ein fünf Minuten lang stehenbleibender Schaum beim Schütteln gebildet hat, der, wenn er zusammengesunken ist, durch blofses Schütteln, ohne Zusatz von Seifenlösung, wieder hervortritt.

Die Anzahl der verbrauchten CC. Seifenlösung getheilt durch 2 giebt den entsprechenden Härtegrad.

Bei Wasser von mehr als 16° Härte ist diese Prüfung nicht mehr anwendbar. Bei Wasser von 20° Härte entsteht bei Zusatz von kohlensaurem Natron schon ein sichtbarer Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Solche Wasser sind durch entsprechendes Verdünnen mit destillirtem Wasser zu prüfbarem zu machen.

Hier folgen einige Resultate mit Wasser von mehr als 16° Härte :

		kohlensaure Natronlösung	Seifenlösung	
a :	100 CC. von 100° Härte	4 CC.	140 CC.	statt 200 CC.,
b :	50 „	4	72	„ 100
c :	25 „	4	38	„ 50

		Wasser			kohlensaure Natronlösung	Seifenlösung
10 CC.	der Lösung	a + 90 CC.	= 100 CC.	von 10° Härte	4 CC.	20 CC.
10	„ „	b + 90	= 100	„ 5 „	4	10
10	„ „	c + 90	= 100	„ 2,5 „	4	5

Um zu versuchen, ob Magnesiasalze ein gleiches Verhalten zeigen, machte ich mir eine Lösung von 1 Thl. schwefelsaurer Magnesia ($MgOSO_3 + 7\,HO$) in 1778 Thln. Wasser; diese entspricht meiner Gypslösung von 16° Härte. Aus dieser Lösung stellte ich mir durch entsprechendes Verdünnen mit destillirtem Wasser Lösungen von 1, 4, 8, 12° Härte dar und titrirte diese Lösungen, nach Zusatz von kohlensaurer Natronlösung, mit Seifenlösung. Wie die folgende Tabelle zeigt, erhielt ich gleiche Resultate wie bei Kalklösungen :

Magnesialösung	Härtegrad	kohlensaure Natronlösung	Seifenlösung
100 CC.	1°	4 CC.	2 CC.
	4	4	8
	8	4	16
	12	4	24
	16	4	32

Da D. Campbell*) fand, dafs Mischungen von Kalk- und Magnesiasalzen etwas weniger Seifenlösung erfordern,

*) Philos. Magazin XXXVII, 171; Jahresbericht f. Chemie u. s. w. für 1850, 610.

als wenn man sie einzeln prüft (welche Angabe übrigens von Faifst und Knaufs wiederlegt wurde), habe ich einige Versuche in dieser Richtung angestellt. Wie untenstehende Tabelle zeigt, habe ich gleiche Resultate wie Faifst und Knaufs erhalten:

Magnesialösung	Kalklösung	Wasser		kohlensaure Natronlösung	Seifenlösung
50 CC. von 16°	50 CC. von 16°		= 100 von 16°	4 CC.	32 CC.
25 „ 16	50 „ 16	25 CC.	= 100 „ 12	4	24
12,5 „ 16	50 „ 16	37,5	= 100 „ 10	4	20
25 „ 16	12,5 „ 16	62,5	= 100 „ 6	4	12
12,5 „ 16	12,5 „ 16	75	= 100 „ 4	4	8

Es folgt noch die Bestimmung der Härtegrade verschiedener Münchener Wasser:

	kohlensaure Natronlösung	Seifenlösung	Härte
1) *Singelspilerbräu*, Brunnen circa 25′ tief, 25 CC. mit 25 CC. Wasser verdünnt	2 CC.	15,4 CC.	= 30°,8
2) *Leistbräu*, artesischer Brunnen 300′ tief, etwa 100 Schritt vom Singelspilerbräu entfernt, 25 CC. mit 25 CC. Wasser verdünnt	2 CC.	11,5 CC.	= 23°
3) *Augustinerbräu*, Brunnen etwa 28′ tief, 25 CC. mit 25 CC. Wasser verdünnt	2 CC.	11,5 CC.	= 23°
4) *Isarwasser*, 100 CC.	4 CC.	18 CC.	= 9°
5) *Brunnen an der Isarbrücke*, Tiefe: Spiegel der Isar etwa 20′ vom Flusse entfernt, 100 CC.	4 CC.	30 CC.	= 15°
6) *Hofbräu*, aus der Wasserkunst an der Isar, etwa 15′ vom Flusse entfernt	4 CC.	30 CC.	= 15°
7) *Chemisches Laboratorium* *), Brunnen 21′ tief, 100 CC. .	4 CC.	32 CC.	= 16°

*) Nach einer Controlanalyse von meinem Assistenten Hrn. Fink entsprach der Gehalt an alkalischen Erden in dem laufenden Wasser des hiesigen Laboratoriums mit Seifenlösung bestimmt 16 Härtegraden. Durch Bestimmung des Kalk- und Magnesiagehaltes in einem Liter Wasser erhielt er 0,114 Grm. Kalk und 0,035 Grm. Magnesia, welche zusammen 16 Härtegraden entsprechen. Herr Fink hält die Seifenbestimmung für noch genauer, als seine eigene Analyse. *J. L.*

	kohlensaure Natronlösung	Seifenlösung	Härte
8) *Brunnen von Hofrath Thiersch*, 21′ tief, 100 CC.	4 CC.	32 CC.	= 16°
9) *Brunnen beim Fürst Wallerstein*, 21′ tief, 100 CC.	4 CC.	32 CC.	= 16°
10) *Residenzbrunnen*,	4 CC.	28 CC.	= 14°

Ueber die Krystallform der Chinasäure;

von Dr. *Adolph Knop.*

Herr Dr. A. Clemm erhielt bei seinen Untersuchungen über die Chinasäure (diese Annalen CX, 345 ff.) Krystalle dieses Körpers, welche sich wegen der Ebenheit und guten Spiegelung mancher ihrer Flächen zur Messung ihrer Dimensionen eigneten. Sie wurden mir zu diesem Zwecke freundlichst überlassen. Auch meine verehrten Collegen, die Herren Proff. Kopp und Will, übergaben mir aus ihren Sammlungen Krystalle von Chinasäure, während Herr Prof. Mettenheimer solche aus der Chininfabrik des Herrn Dr. C. Zimmer in Frankfurt a. M. vermittelte. Herr Prof. Zwenger in Marburg hatte die Güte, mir einige Krystalle von derselben Chinasäure zu überlassen, welche er aus Heidelbeerkraut und aus Kaffeebohnen dargestellt hatte.

Den Messungen zufolge krystallisirt die Chinasäure im monoklinoëdrischen System. Alle Krystalle derselben, die ich gesehen habe, zeigten einen sehr characteristischen *Hemimorphismus an der rechten Seite der orthodiagonalen Nebenaxe*, wenn bei verticaler Stellung der Hauptaxe die klinodiagonale Nebenaxe von oben-hinten nach unten-vorn gerichtet ist. Ihr Habitus ist entweder ein prismatischer durch

Vorwalten des Prisma ∞P, (p), ein tafelförmiger durch Vorwalten der basischen Endfläche 0P, (c), oder, wie in den meisten Fällen, ein rhombisch-sphenoïdischer, dadurch erzeugt, dafs zwei verticale Prismenflächen ∞P der linken Seite des Krystalls mit zwei an der rechten Seite desselben ausgebildeten positiven Hemipyramidenflächen +mP, (o′) zum Durchschnitt gelangen. (Fig. 10 auf Taf. I.) Aufser den oben genannten Flächen wurden noch beobachtet:

das Klinopinakoïd (∞P∞), (b) nur an der rechten Seite,
ein Klinodoma (mP∞), (q) gewöhnlich an der rechten, selten an der linken Seite,
ein schärferes Klinodoma (m′P∞), (q′) nur an der rechten Seite,
ein Orthopinakoïd ∞P∞, (a) selten,
ein Hemidoma mP∞ (r) selten).
Die Spaltbarkeit der Krystalle ist unvollkommen nach 0P.

Es wurde durch Messung gefunden die Neigung von:

p : p = 132°20′ im klinodiagonalen Hauptschnitt. Mittel aus 30 Messungen.
47°40′ im orthodiagonalen Hauptschnitt.
c : p = 127°20′ und 52°40′ } Mittel aus 20 Messungen.
c : q′ = 144°20′, daher q′ : q′ = 108°40′.
c : q = 154°0′, daher q : q = 128° ungefähr.
o′ : o′ = 123° ungefähr, wegen undeutlicher Spiegelung.
c : o′ = 112°12′.
o′ : p = 121°20′.

Aus dem spitzen Neigungswinkel c : p und dem halben Winkel p : p im orthodiagonalen Hauptschnitt ergiebt sich der Winkel zwischen der Hauptaxe und der klinodiagonalen Nebenaxe, C = 48°28′.

Heifse die Orthodiagonale a, die Klinodiagonale b = 1, die Hauptaxe c, so läfst sich das Verhältnifs von a : b aus der Neigung von p : p und aus C = 1,6947 : 1 berechnen. Bestimmt man die Länge der Hauptaxen c und c′ je aus den Klinodomen oder aus der positiven Hemipyramide, so findet man für:

q′, c′ = 1,6247
für q, c = 1,1041
für o′, c = 0,9844.

Der Werth von c′ aus dem Winkel q′ : q′ konnte wegen guter Spiegelung am schärfsten bestimmt werden; c dagegen, sowohl aus q : q als aus c : o′ und o′ : o′ nur annäherungsweise. Beide Werthe von c kommen aber dem von $^2/_3$ c′ = 1,0831 näher, als anderen benachbarten einfachen rationalen Verhältnissen. Nimmt man c = $^2/_3$ c′ als Hauptaxe der Grundpyramide an, so kommt dieser das Grundparameterverhältnifs:

$$a : b : c = 1{,}6947 : 1 : 1{,}0831$$

zu, aus welchem sich folgende Elemente der vollständigen monoklinoëdrischen Pyramide (Fig. A. und B.) ergeben:

μ, der Winkel der Hauptaxe mit der klinodiagonalen Endkante von + P	66°46′
μ', derselbe Winkel für — P	23°12′
ν, Winkel der klinodiagonalen Nebenaxe gegen die klinodiagonale Endkante für + P	64°46′
ν', derselbe für — P	25°16′
ρ, Winkel der orthodiagonalen Endkante von $\pm$ P zur Hauptaxe	57°25′
σ, Winkel der Seitenkante von $\pm$ P zur klinodiagonalen Nebenaxe	59°27′.

Sei X, Y, Z die Neigung einer Pyramidenfläche + P beziehungsweise zum klinodiagonalen, orthodiagonalen und basischen Hauptschnitt, X′, Y′ und Z′ die Neigung einer Fläche — P zu denselben Hauptschnitten in derselben Folge, so erhält man durch Rechnung:

X = 61°54′	X′ = 75°52′
Y = 70°7′	Y′ = 26°58′
Z = 67°55′	Z′ = 28°44′

oder die Winkel für:

die klinodiagonale Endkante	in + P, A = 2 X	= 123°48′
„ „ „	in — P, A′ = 2 X′	= 151°44′
die orthodiagon. Endkante von	$\pm$ P, B = Y+Y′	= 97°5′
die Seitenkante von	$\pm$ P, D = Z+Z′	= 96°39′.

Uebersicht der Winkel an den Krystallen der Chinasäure.

	beobachtet	berechnet
$+P : +P$	123° ungefähr	123°48′
$-P : -P$		151°44′
$+P : -P$ (in B)		97°5′
$+P : -P$ (in D)		96°39′
$\infty P : \infty P$	132°20′ und 47°40′	
$\infty P : 0P$	127°20 und 52°40′	
$P\infty : 0P$	154° ungefähr	154°25′
$P\infty : P\infty$	128° ungefähr	128°50′
$^3/_2 P\infty : 0P$	108°40′	
$(\infty P\infty) : 0P$	90°	90°
$+P : 0P$	112°12′	112°5′
$+P : \infty P$	121°20′	120°30′

Folgende Combinationen wurden beobachtet :

(Die nur rechts oder nur links an der orthodiagonalen Nebenaxe auftretenden Flächen sind mit der entsprechenden Bezeichnung versehen, die zu beiden Seiten derselben symmetrisch ausgebildeten dagegen nicht.)

Fig. 1. ∞P . $0P$, rechts $(\infty P\infty)$
Fig. 2. ∞P . $0P$. P*), rechts $(\infty P\infty)$
Fig. 3. ∞P . $0P$, rechts $(\infty P\infty)$. $(P\infty)$. P . $(^3/_2 P\infty)$
Fig. 4. $0P$ ∞P . P, rechts $(\infty P\infty)$. $(P\infty)$. $(^3/_2 P\infty)$
Fig. 5. links ∞P, rechts $(\infty P\infty)$. P
Fig. 6. ∞P . $\infty P\infty$. $0P$ · $+P\infty$, rechts P . $(^3/_2 P\infty)$
Fig. 7. dieselbe Combination
Fig. 8. links ∞P, rechts $(\infty P\infty)$. $(^3/_2 P\infty)$. P, mit $0P$
Fig. 9. links ∞P, rechts P . $(\infty P\infty)$. $(^3/_2 P\infty)$, mit $0P$
Fig. 10. links ∞P, rechts P.

Die Comb. Fig. 11 : links ∞P, rechts $(^3/_2 P\infty)$, ist nicht wirklich beobachtet worden, aber sie ist eben so gut möglich, als die durch Fig. 10 ausgedrückte. Ohne Winkel-

*) Die Flächen P, wenn sie auf der linken und rechten Seite des Krystalls gleichzeitig erscheinen, sind *rechts* stets *bedeutender* entwickelt, als links.

messung würde man sie leicht für eine linksausgebildete correlate Form zu Fig. 10 halten können, bei welcher jedoch die Kante von $+P : +P$, $(o' : o')$ $56^{0}12'$, dagegen in Fig. 11 die von $(^{3}/_{2}P\infty) : (^{3}/_{3}P\infty)$, $(q' : q')$ $71^{0}20'$ mifst.

Die von Herrn Prof. Zwenger aus Heidelbeerkraut dargestellten Krystalle von Chinasäure stimmten nach Form und Winkel mit der Comb. Fig. 9 überein, dagegen zeigten die aus Kaffeebohnen dargestellten einen tafelförmigen Typus und die Combination :

$0P . \infty P$, links $(P\infty)$, rechts $P . (\infty P\infty) . (^{3}/_{2}P\infty)$, mit $(P\infty)$.

Untersuchungen über die Oxyde des Wismuths*);

von *Hugo Schiff.*

1) *Wismuthoxydul und Wismuthstannat.*

Nachdem verschiedene Forscher gezeigt hatten, dafs das Wismuthoxyd und seine Verbindungen bei Anwendung der gewöhnlichen Desoxydationsmittel (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Glühen des Oxalats, Traubenzucker und Kali) vollkommen des Sauerstoffs beraubt würden, gelang es R. Schneider (Poggendorff's Annalen LXXXVIII, 45), zuerst durch die

*) Da wir vorerst die Mittel nicht besitzen, für die im Folgenden zu beschreibenden Verbindungen sog. rationelle Formeln aufzustellen — wenn wir nicht die empirische Formel als die rationellste betrachten wollen — und wir auch für jetzt nicht im Stande sind, die Molecularformeln derselben zu ermitteln, so bezwecke ich mit den in der Abhandlung gegebenen Formeln nur die analytisch erkannte Zusammensetzung mit dem einfachsten Aequivalentverhältnifs auszudrücken, und zu diesem Behufe gebrauche ich für $H = 1$ die Aequivalente $O = 8$, $S = 16$ u. s. w.

desoxydirende Wirkung des Zinnoxyduls, das früher unvollständig gekannte Wismuthoxydul BiO_2 darzustellen. Aus den vermischten alkalischen Lösungen der Tartrate von Wismuthoxyd und Zinnoxydul erhielt er auf umständlichem Wege Verbindungen von Zinnsäure und Wismuthoxydul, welche auf ein Aeq. der ersteren ein und zwei Aeq. des letzteren enthielten, und aus welchen durch Kochen mit Kali das Wismuthoxydul abgeschieden werden konnte. Eine einfachere Methode zur Darstellung dieses Oxyduls besteht darin, dafs man die vereinigten Lösungen gleicher Aequivalente von Wismuthchlorid und Zinnchlorür in Kalilauge giefst, den entstandenen schwarzen Niederschlag zur vollständigen Entfernung der Oxyde des Zinns mit concentrirter Kalilauge behandelt und ihn dann bei möglichstem Luftabschlufs auswascht und trocknet.

Den Ausgangspunkt für die Anwendung des Zinnchlorürs zur Darstellung des Wismuthoxyduls bildet eine Beobachtung des älteren A. Vogel (Kastner's Archiv XXIII, 86), wonach beim Erwärmen von officinellem Wismuthnitrat mit Zinnchlorür ein schwarzes Pulver erhalten wird, welches sich an der Luft gelb färbt und im trockenen Zustande erhitzt zu Wismuthoxyd (?) verglimmt. Berzelius machte in seinem Lehrbuche darauf aufmerksam, dafs das nach Vogel's Methode dargestellte Wismuthoxydul stets zinnhaltig sei; bei einer späteren Untersuchung der Oxyde des Wismuths bestätigte Arppe (Poggendorff's Annalen LXIV, 237) diese Angabe, und R. Schneider sprach in der erwähnten Abhandlung die Vermuthung aus, dafs das durch Einwirkung überschüssigen Zinnchlorürs auf Magisterium Bismuthi dargestellte schwarze Pulver vielleicht Zinnoxyd als wesentlichen Bestandtheil und metallisches Wismuth als Verunreinigung enthalten möge.

Ueber die Natur der bei Einwirkung von Zinnchlorür auf Wismuthoxydverbindungen nach Vogel's Verfahren entstehenden Desoxydationsproducte sind bis heute keine eingehenderen Mittheilungen gemacht worden, und ich berichte daher im Folgenden über einige Beobachtungen, welche geeignet erscheinen möchten, über die hier statthabenden Umsetzungen einiges Licht zu verbreiten und welche künftigen ausführlicheren Untersuchungen dieses Gegenstandes als Grundlage dienen könnten.

Uebergiefst man Wismuthnitrat mit einer, wenn auch sehr verdünnten, Lösung von käuflichem Zinnsalz, so nimmt die weifse Verbindung augenblicklich eine tief gelbe Farbe an und das Pulver backt zu gröfseren Stückchen zusammen. Um das Wismuthsalz möglichst vollständig in die gelbe Verbindung überzuführen, zerreibt man es daher in einer Schale mit wenig Lösung zu einem dünnen Brei und setzt diesem unter Umrühren allmälig mehr Lösung zu. Bei mittlerer Temperatur ändert die gelbe Verbindung selbst nach mehrtägigem Digeriren mit überschüssiger Zinnchlorürlösung ihre Farbe nicht, aber es geschieht diefs schon nach wenigen Minuten, wenn man die Digestion in der Wärme vornimmt. Man bemerkt dann sehr bald einzelne dunkler gefärbte Partikelchen, welche rasch zunehmen und sich beim Aufschütteln des Ganzen specifisch schwerer als das gelbe Pulver erweisen. In dem Mafse als die Bildung des schwarzen Pulvers fortschreitet, färbt sich das Ganze dunkler und geht durch die verschiedenen Nuançen von Gelb und Braun zuletzt vollständig in ein schwarzgraues Pulver über, welches auch bei mehrtägigem Verweilen in der mäfsig erwärmten Flüssigkeit seine Farbe nicht mehr ändert. Bringt man jetzt die Verbindung auf ein Filter, wobei man, um die Ausscheidung von unlöslichen Zinnoxychloriden zu vermeiden, zuerst die ursprüngliche Flüssigkeit vollkommen abtropfen läfst, dann

zuerst mit kleinen Portionen schwach mit Essigsäure angesäuerten Wassers und später erst mit reinem Wasser auswascht, so bemerkt man, dafs die schwarze Verbindung sich schon während des Filtrirens immer heller färbt und sich, sobald alles Wasser abgelaufen ist, in sehr kurzer Zeit wieder in eine gelbe Masse verwandelt. Es geht aus diesem Verhalten zuvörderst hervor, dafs die schwarze Verbindung kein Wismuthoxydul sein kann, da dieses bei spontaner Oxydation im feuchten Zustande nicht in eine gelbe Verbindung, sondern in weifses Wismuthoxydhydrat umgewandelt wird; ferner aber zeigt dieser Umstand, dafs auch kein metallisches Wismuth vorhanden ist, denn feuchtes Wismuth im fein zertheilten Zustand oxydirt sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur entweder gar nicht, oder doch nur äufserst langsam. Die durch Oxydation des feuchten schwarzen Pulvers entstehende gelbe Substanz ist in ihrem chemischen Verhalten von der aus Wismuthnitrat und Zinnchlorür in der Kälte dargestellten Verbindung nicht verschieden.

In Bezug auf das Verhalten dieser Verbindung gebe ich die folgenden Notizen. Die bei 100° getrocknete Verbindung ist orangegelb bis ockergelb gefärbt, unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnter Essigsäure, dagegen löslich in den Mineralsäuren. Die salzsaure und schwefelsaure Lösung wird durch Kali schwarz (zinnhaltiges Wismuthoxydul), die salpetersaure weifs (zinnhaltiges Wismuthoxyd) gefällt. Vollständig ausgewaschen ist die Verbindung frei von Chlor und besteht nur aus Wismuth, Zinn und Sauerstoff; es mufs hier bemerkt werden, dafs diese und alle im Folgenden beschriebenen Verbindungen die letzten Spuren von Chlorzinn sehr hartnäckig zurückhalten, und bei Mengen von 15 bis 20 Grm. [illegible] oft 5 bis 6 Stunden mit warmem Wasser aus- [illegible] Chlorreaction verschwand. — Mit Kali über- [illegible] gelbe Verbindung sogleich schwarz; durch

zwei- oder dreimaliges Behandeln mit warmer mäfsig concentrirter Kalilauge kann das Zinnoxyd bis auf geringe Mengen ausgezogen werden. Ebenso verhält sich Natron und Ammoniak, aber das letztere eignet sich weniger zur Entfernung des Zinnoxyds.

Das hierbei zurückbleibende schwarze Pulver ist Wismuthoxydul; nach dem Abfiltriren oxydirt es sich auf dem Filter eben so rasch wie das früher erwähnte schwarze Pulver und man erhält Wismuthoxydhydrat. *) Bei Präparaten von aus Wismuthnitrat dargestelltem Wismuthstannat versuchte man auf diese Weise die entstehende Menge wasserfreien Wismuthoxyds quantitativ zu bestimmen; es wurden hierbei um mehrere Procente von einander abweichende Resultate erhalten, und ich wurde sowohl hierdurch als auch durch die so sehr schnell vor sich gehende Oxydation der schwarzen Verbindungen auf den Gedanken geführt, dafs vielleicht ein kleiner Theil des bei Desoxydationsprocessen gewifs nicht förderlichen Nitrats unzersetzt bleiben und die Reinheit der Reaction beeinträchtigen könnte. Um aufserdem eine Verbindung von constanter Zusammensetzung zum Ausgangspunkte zu haben, wurde der Versuch mit reinem, durch Kochen des Nitrats mit Kali erhaltenem, Wismuthoxyd wiederholt, und es zeigte sich in der That, dafs die Gegenwart der Salpetersäure, wenn auch vielleicht nicht hinderlich, doch jedenfalls nicht nöthig ist.

---

*) Ein auf diese Weise erhaltenes vollkommen weifses Wismuthoxydhydrat zeigte lufttrocken die Zusammensetzung BiO_3, 2 HO; über Schwefelsäure verliert es etwas mehr als 1 Aeq. Wasser. Bei schwachem Erhitzen erhält man ein sehr schön gelbes Anhydrid, welches indessen am Lichte sehr bald mifsfarbig wird. Auf letztere Erscheinung hat bereits Otto (Lehrbuch III, 622) aufmerksam gemacht. — Ich hatte Gelegenheit, Aehnliches auch bei dem gefällten Quecksilberoxyd zu beobachten.

Uebergiefst man Wismuthoxyd in der Kälte mit einer Zinnchlorürlösung, so erhält man sogleich dieselbe ockergelbe Verbindung wie bei dem Nitrat; überhaupt sind die hierbei auftretenden Erscheinungen ganz die früher angegebenen, und man verfährt, um die Substanz rein zu erhalten, ganz nach obiger Vorschrift, wobei man das Auswaschen so lange fortsetzt, als Silbernitrat im Waschwasser noch eine Trübung erzeugt. Die so erhaltene Verbindung wird durch eine warme Zinnchlorürlösung viel leichter in die schwarze Verbindung übergeführt, als die aus dem Nitrat dargestellte; auch ist letztere etwas beständiger, aber es ist mir doch nicht gelungen, sie rein zu erhalten.

Die bei 100° getrocknete gelbe Substanz enthält noch Wasser, von welchem sie jedoch bei Luftzutritt nicht befreit werden kann, weil sie sich bei der hierzu nöthigen Temperatur verändert. In einem Strome von Kohlensäure erhitzt, welcher zur Entfernung geringer Mengen von Sauerstoff über mit Salzsäure befeuchtete Kupferspäne geleitet, durch Wasser von Salzsäuredampf befreit und endlich durch Chlorcalcium getrocknet worden, wird die Verbindung wasserfrei erhalten und stellt dann ein schwarzes Pulver dar, welches in Wasser von 80 bis 90°, wenigstens innerhalb einiger Stunden, das Wasser nicht wieder aufnimmt.

Die Zusammensetzung suchte man auf die Weise festzustellen, dafs man die Verbindung zur Bestimmung des Wassergehalts in Kohlensäure erhitzte, die entwässerte Verbindung in Salzsäure unter zeitweiligem Zusatz von etwas Kaliumchlorat auflöste, die Metalle durch Schwefelwasserstoff fällte und durch Digestion mit gelbem Schwefelammonium das Schwefelzinn vom Schwefelwismuth trennte. Es wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 3,005 Grm. verloren 0,139 Grm. Wasser.
II. 4,212 Grm. verloren 0,185 Grm. Wasser.

III. 2,359 Grm. entwässerter Verbindung gaben :
2,103 Grm. Wismuthoxyd = 1,887 Grm. Wismuth
0,333 Grm. Zinnoxyd = 0,185 Grm. Zinn.

IV. 3,018 Grm. entwässerter Verbindung gaben :
2,696 Grm. Wismuthoxyd = 2,419 Grm. Wismuth
0,424 Grm. Zinnoxyd = 0,334 Grm. Zinn.

Für sämmtliche Portionen diente dasselbe Wismuthoxyd als Ausgangspunkt, aber die Portionen I und III sind von anderer Bereitung, als II und IV.

Nehmen wir an, dafs die Einwirkung des Zinnchlorürs auf das Wismuthoxyd nach der Gleichung :

$$2\,BiO_3 + 2\,SnCl = SnCl_2 + SnBi_2O_6$$

stattfindet, so berechnen sich für die Zusammensetzung dieser Verbindung folgende Zahlen :

			III.	IV.
Sn	59	11,2	11,1	11,06
2 Bi	420	79,7	80,0	80,15
6 O	48	9,1	—	—
	527	100,0,		

welche mit den analytisch ermittelten Werthen genügend übereinstimmen. Wie aus nachstehenden Zahlen ersichtlich :

$SnBi_2O_6$	527	95,13	—	—
3 HO	27	4,87	4,62	4,40
	554	100,00		

entspricht der gefundene Wassergehalt für die gewässerte Verbindung der Formel $SnBi_2O_6 + 3\,HO$.

Um die Zusammensetzung der Verbindung sowohl auf analytischem als auch auf synthetischem Wege festzustellen, wurde noch bestimmt, wieviel wasserfreie Verbindung aus einer gewogenen Menge Wismuthoxyd entsteht.

Aus 1,008 Grm. Wismuthoxyd wurden erhalten 1,134 Grm. oder 112,5 pC.
Aus 2,173 Grm. Wismuthoxyd wurden erhalten 2,439 Grm. oder 112,3 pC.

Nach obiger Gleichung geben :

2 Aeq. BiO_3 = 468 1 Aeq. $SnBi_2O_6$ = 527.

Es ist aber 468 : 527 = 100 : 112,6 pC.

Mit Zugrundelegung des Verhaltens der Verbindung gegen Alkalien, welche Zinnoxyd auflösen und Wismuthoxydul zurücklassen, ist es erlaubt, die Verbindung als ein Wismuthoxydulstannat von der Formel SnO_2, 2 BiO_2 anzusprechen. Die leichte Oxydirbarkeit des feuchten Wismuthoxyduls stellte sich der Darstellung desselben im möglichst reinen und oxydfreien Zustand lange hinderlich in den Weg, und erst nach vielen vergeblichen Versuchen gab mir die folgende Methode ein günstigeres Resultat. Drei Kochflaschen wurden wie Figur 12 auf Tafel I zeigt miteinander verbunden, etwa 15 bis 20 Grm. gewässerter Verbindung auf den Boden von *B* gebracht, mit heifser ziemlich concentrirter Kalilauge übergossen und einige Zeit gekocht, wobei der Dampf durch die Röhre *b* entweicht. Man läfst nun absetzen und verbindet dann *B* mit *A*, setzt dieses bei *a* mit einem Aspirator in Verbindung und zieht die verbrauchte Kalilauge nach *A* über, wobei die Länge der Röhre *c* erlaubt, dafs gerade noch eine dünne Flüssigkeitsschicht über dem Pulver bleibt. Man hat dann nur nöthig, während der Aspirator im Gange ist, die Röhre *b* zu verschliefsen, um so lange frische ausgekochte Kalilauge aus *C* nach *B* überzuführen, als man *b* verschlossen oder den Aspirator in Thätigkeit läfst. Man kocht jedesmal etwa 10 Minuten und wiederholt die Behandlung je nach der angewandten Menge 3- bis 4mal. *) Das Auswaschen geht mittelst der beschriebenen Vorrichtung sehr schnell vor sich.

*) Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir, die Chemiker auf den von Brunner construirten Doppelaspirator aufmerksam zu machen. Es findet sich derselbe zwar in Gmelin's Handbuch und Berzelius' Lehrbuch (Bd. X, Art. Saugapparat) beschrieben, indessen scheint er in fremde Laboratorien keinen Eingang gefunden zu haben. Es wurde mir hier ein solcher durch Professor Valentin zur Verfügung gestellt, und ich kann den Apparat, da er stets gefüllt ist, besonders für längere Operationen als sehr bequem empfehlen.

Man hat, nachdem *C* mit heifsem Wasser gefüllt und *b* verschlossen ist, nur manchmal den Hahn des Aspirators auf etwa eine halbe Minute lang zu schliefsen, damit das Pulver sich zu Boden setze; man wascht so lange aus, als einige durch *b* eingebrachte Tropfen gerötheter Lackmustinctur sich noch blau färben. Das in *B* unter Wasser erkaltete Oxydul hat sich nun zu einem dichten sammtschwarzen Pulver vereinigt, welches sich leicht filtriren läfst. Man prefst es zwischen Löschpapier aus, treibt die letzten Wasserantheile im Kohlensäurestrom weg und erhitzt darin zuletzt auf etwa 120°. — Das so behandelte Oxydul verändert sich in trockener Luft nicht, in feuchter verwandelt es sich langsam in Oxydhydrat; in trockener Luft erwärmt oxydirt es sich sehr rasch. — Es ist bei der erwähnten Darstellungsmethode besonders von Wichtigkeit, dafs man zuerst keine zu verdünnte Kalilauge anwende und dafs das Oxydul nicht mit der Luft in Berührung komme, so lange es noch alkalische Flüssigkeit einschliefst. Befeuchtete man von zwei Portionen Oxyduls von gleicher Bereitung die eine mit verdünnter Kalilauge, die andere mit Wasser, so war erstere viel schneller in Oxydhydrat verwandelt, als letztere. Es wäre möglich, dafs hier die noch anhängenden geringen Spuren von Zinnoxyd im Verein mit dem Alkali gleichsam wie ein Ferment als Uebertragungsmittel für den Sauerstoff dienen, etwa wie das Eisenoxyd in der Ackererde, welches an oxydabele Substanzen Sauerstoff abgiebt, während das entstandene Oxydul sich durch den Sauerstoff der Atmosphäre wieder oxydirt. Das so umgewandelte Wismuthoxydul zeigt keine grauen oder schwarzen Punkte mehr, so dafs auf Abwesenheit von metallischem Wismuth geschlossen werden kann.

R. Schneider hat in seiner Abhandlung die Gründe zusammengestellt, welche dafür sprechen, das Wismuthoxydul als eigenthümliche Oxydationsstufe des Wismuths zu betrachten.

Gegenüber der Annahme von Proust und H. Davy, es sei das schwarze Pulver als ein Gemenge von Wismuthoxyd mit Metall zu betrachten, kann ich noch anführen, dafs reines Quecksilber, mit dem Oxydul mit oder ohne Wasser geschüttelt, aus demselben kein Wismuth aufnimmt. — Bei einer Portion des nach angegebener Methode erhaltenen Oxyduls wurde die Gewichtszunahme bestimmt, welche es beim Glühen an der Luft erleidet.

1,577 Grm. nahmen hierbei um 0,054 Grm. = 3,43 pC. zu, während die Berechnung für die Aufnahme von 1 Aeq. Sauerstoff eine Zunahme von 3,54 pC. verlangt.

Es wird noch bemerkt, dafs das Wismuthstannat für die Darstellung von Wismuthoxydul noch geringe Mengen von Zinnchlorür enthalten darf, so dafs man nur einige Male auszuwaschen braucht.

Die Zerlegung des Wismuthstannats durch Kali und die Wägung des durch Glühen des Oxyduls erhaltenen Wismuthoxyds wurde noch als weitere Controle für die Richtigkeit der oben angegebenen Zusammensetzung benutzt. Die dazu angewandten Präparate sind dieselben, wie die früher analysirten.

I. 1,269 Grm. gewässerter = 1,207 Grm. wasserfr. Verbindung gaben: 1,076 Grm. Wismuthoxyd = 1,039 Grm. Oxydul.

II. 1,043 Grm. gewässerter = 0,992 Grm. wasserfr. Verbindung gaben: 0,883 Grm. Wismuthoxyd = 0,853 Grm. Oxydul.

Die berechneten Zahlen:

			I.	II.
$2\,BiO_2$	452	85,77	86,11	85,98
SnO_2	75	14,23	—	—
	527	100,00.		

entsprechen auch hier den analytisch gefundenen.

Nachfolgende Notizen mögen dazu dienen, das chemische Verhalten des Wismuthstannats genauer festzustellen. Die Verbindung wird, bei Luftzutritt erhitzt, oxydirt und geht

in die entsprechende Wismuthoxydverbindung SnO_2, $2BiO_3$ über, wobei die Ockerfarbe sich in strohgelb umändert. Die geglühte Masse wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert; durch Kochen mit Kali färbt sie sich citrongelb, indem Zinnsäure ausgezogen wird, aber es erfordert sehr häufiges Behandeln mit kochender Kalilauge, bis man fast zinnoxydfreies Wismuthoxyd erhält. Salzsäure löst die geglühte Verbindung nur zum Theil auf und läfst ein Wismuth enthaltendes Zinnoxyd zurück. Trägt man ein wenig Wismuthoxydulstannat in geschmolzenes Kaliumchlorat, so erfolgt eine rasche Sauerstoffentwickelung und die Substanz wird in Oxydstannat verwandelt. Mit Schwefelblumen erfolgt beim Erhitzen bis zum Schmelzen Bildung von Schwefelmetallen ohne besondere Reaction. Auf der Kohle in der inneren Löthrohrflamme erhitzt tritt keine Reduction ein; in Wasserstoffgas erfolgt dieselbe schon bei mäfsiger Temperatur.

Was die schwarze Verbindung betrifft, welche bei Behandlung der gelben mit Zinnchlorür in der Wärme entsteht, so kann ich über deren Zusammensetzung Nichts mit Bestimmtheit sagen, da es mir nicht gelungen ist, sie unverändert zu erhalten. Sehr geringe Mengen von Zinnchlorür reichen hin, sie aus dem Wismuthstannat zu erzeugen. Eisenoxydulsalze bewirken die Umwandlung nicht; bei längerem Durchleiten von schwefliger Säure durch eine wässerige Suspension der gelben Verbindung entsteht allerdings eine geringe Menge schwarzer Substanz, aber es könnte diefs auf Bildung von Schwefelmetall beruhen. — Alkalische oder stark saure Reductionsmittel konnten nicht angewandt werden, da Säuren und Alkalien schon für sich allein die gelbe Verbindung verändern. — Die schwarze Verbindung geht durch Erwärmen mit verdünnter Chromsäurelösung leicht wieder in die gelbe über. Werden gewogene Portionen der gelben Verbindung in die schwarze und diese wieder in die gelbe

umgewandelt, so erleidet das Gewicht keine irgend bedeutende Aenderung. Es ist wahrscheinlich, dafs die schwarze Substanz eine Verbindung oder ein Gemenge der Oxydule von Wismuth und Zinn ist. Das sog. Wismuthacichlorid BiO_2Cl wird durch eine Lösung von Zinnchlorür weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur verändert.

2. *Wismuthsäure, Wismuthoxyd und Verbindungen beider.*

Vorstehender Untersuchung über das Wismuthoxydul lasse ich einige Notizen über die Darstellung und Formulirung einiger höheren Oxyde des Wismuths folgen. Es wurden dieselben durch die Beobachtung angeregt, dafs auch die alkalischen Hypochlorite das Wismuthnitrat unter Gelbfärbung verändern.

Mit den höheren Oxydationsstufen des Wismuths haben sich zuletzt besonders Heintz und Arppe beschäftigt. Es haben diese Forscher besonders das Verhalten des Wismuthoxyds gegen mehr oder minder stark alkalische Lösungen von Alkalihypochloriten studirt, und es wurden hierbei eine Anzahl von Verbindungen der Wismuthsäure mit Wismuthoxyd erhalten. Namentlich aus Arppe's Untersuchungen ging eine Anzahl von intermediären Verbindungen hervor; so ein gelbes Hydrat, welches durch Erhitzen mit stark alkalischer Lösung von Kaliumhypochlorit in Wismuthsuperoxyd übergeht; das rothe Wismuthsäurehydrat und eine durch Kochen desselben mit Salpetersäure entstehende orangefarbene Verbindung BiO_3, $3\,BiO_5$.

Alle diese Verbindungen lassen sich sehr leicht darstellen, wenn man nur sehr schwach alkalische Lösungen der Hypochlorite anwendet, so z. B. eine gewöhnliche Chlorkalklösung; auch hat man durchaus nicht nöthig, erst Wismuthoxyd darzustellen, da meine Versuche zeigen, dafs das käufliche Nitrat zur Darstellung angewandt werden kann.

Die gelbe Verbindung, welche Arppe erhielt, indem er eine, freies Chlor enthaltende Lösung von Wismuth in Salzsäure oder Salpetersäure mit Kali fällte, erhält man mit Leichtigkeit, wenn man das käufliche Nitrat bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorkalklösung digerirt. Es scheint diese Verbindung indessen nur ein Uebergangsglied zu sein, denn wenn man die Digestion etwa zwölf Stunden dauern läfst, so geht alles in die orangefarbene Verbindung über, welche sich nun auch bei längerer Digestion nicht mehr ändert. Sowohl die gelbe als die orange Verbindung gehen durch Kochen mit stark alkalischen Hypochloriten in braunes Wismuthsuperoxyd über.

Behandelt man jedoch Wismuthnitrat bei höherer Temperatur mit Chlorkalklösung, so tritt unter Bildung von Calciumnitrat eine reichliche Entwickelung von mit Chlor gemengtem Sauerstoffgas ein und die anfangs entstehende gelbe Verbindung geht sehr schnell in die orangefarbene über. Bei längerem Kochen wird indessen letztere immer dunkler und nach etwa $^1/_4$ Stunde ist das Ganze in rothes Wismuthsäurehydrat umgewandelt. Dasselbe enthält nur sehr geringe Mengen von Chlor, wahrscheinlich in der Form von Wismuthacichlorid; hingegen ist es vollkommen frei von Kalk. Kocht man das Wismuthsäurehydrat noch länger mit Chlorkalklösung, unter manchmaliger Erneuerung derselben, so entsteht zuletzt ein hell chocoladebraunes Pulver, welches indessen gröfsere Mengen von Chlor enthält. Es scheint dasselbe stark mit Wismuthacichlorid verunreinigte wasserfreie Wismuthsäure zu sein.

Bringt man rothes Wismuthsäurehydrat mit Zinnchlorürlösung zusammen, so erfolgt gerade wie bei Wismuthoxyd die Bildung einer gelben zinnhaltigen Verbindung, welche auch dasselbe Verhalten zeigt wie die aus dem Oxyd dargestellte. Ihre Zusammensetzung konnte nicht ermittelt werden,

da zu gleicher Zeit noch eine weifse flockige Verbindung — vielleicht Wismuthacichlorid — entsteht, welche ihr beigemengt bleibt.

Sowohl Wismuthsäure als auch das Superoxyd bläuen die Guajaktinctur; erstere besonders beim Erwärmen, wobei indessen eine theilweise Reduction zu Superoxyd stattfindet. Weingeistige Lösungen von Zucker oder von Oxalsäure reduciren die Wismuthsäure nicht. Alkalische Zuckerlösungen reduciren die Säure und das Superoxyd beim Erwärmen; es treten hierbei erst gelbe intermediäre Oxyde auf; zuletzt erfolgt Reduction zu Metall, welchem indessen braune Zersetzungsproducte des Zuckers beigemengt sind.

Vorstehende Oxyde des Wismuths, ihre Verbindungen untereinander und gröfstentheils auch die Wismuthsalze lassen sich sehr übersichtlich und gleichförmig formuliren, wenn man die folgenden drei Radicale :

Wismuth	Bi	äquivalent H_3	im Oxyd und
Wismuthyl	BiO_2	äquivalent H	
Wismuthoxyl	BiO_4	äquivalent H	in der Wismuthsäure

annimmt. Man hätte in diesem Falle für sämmtliche Verbindungen nur ein einziges Aequivalent des Wismuths = 210 nöthig. Der früher von Laurent und Gerhardt gemachte Versuch, einzelne Wismuthverbindungen wieder auf das alte Aequivalent 70 zu beziehen, giebt öfters verwickeltere Formeln, welche theilweise bereits vor 15 Jahren von Berzelius als unzulässig bezeichnet wurden. Namentlich machte Berzelius darauf aufmerksam, dafs die Verbindungen von Arppe sich mit dem Aequivalent 210 viel einfacher formuliren lassen. Nach dem älteren Aequivalent würde dem Chlorid die Formel BiCl zukommen, nach dem jetzt allgemein gebräuchlichen wird das Chlorid bekanntlich $BiCl_3$ geschrieben.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfes des Chlorids, von Jacquelain ausgeführt und zu 11,35 gefunden, spricht nun sehr zu Gunsten der letzteren Formel, indem sich die Dampfdichte für eine Condensation auf vier Volume zu 11 berechnet.

Im Allgemeinen lassen sich die verschiedenen Salze des Wismuths auf die zwei Formeln des Oxyds :

$$\left.\begin{matrix}BiO_2'\\BiO_2'\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}Bi'''\\Bi'''\end{matrix}\right\}O_6$$

beziehen, welchen die zwei Hydrate :

$$\left.\begin{matrix}BiO_2'\\H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}Bi'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$$

entsprechen. — Das erstere Hydrat entsteht, wie man bereits aus Arppe's Angaben weifs, wenn man das gefällte Hydrat bei 100° trocknet. Wie ich im Früheren mittheilte, enthält das lufttrockene Hydrat 2 HO. Ich habe versucht, ob nicht bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen und bei niedriger Temperatur ein Hydrat mit 3 HO zu erhalten sei, aber ich erhielt stets das Hydrat mit 2 HO.

Die folgende Zusammenstellung zeigt, dafs die Formeln der Wismuthsalze sich sehr übersichtlich geben lassen, wenn man sie auf obige zwei Formeln des Oxyds bezieht, und dafs man nicht nöthig hat, zwei Aequivalente für die Wismuthderivate anzunehmen. Nehmen wir als Principe der Anordnung die Gerhardt'schen Grundformen, so haben wir folgende Derivate :

Grundform

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$: $\left.\begin{matrix}BiO_2\\BiO_2\end{matrix}\right\}$ · $\left.\begin{matrix}BiO_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}BiS_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}BiSe_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}BiO_2\\Br\end{matrix}\right\}$

Oxydul Oxychlorid Sulfochlorid Selenchlorid Oxybromid

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$: $\left.\begin{matrix}BiO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}BiO_2\\BiO_2\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}BiTe_2\\BiTe_2\end{matrix}\right\}S_2$ $\left.\begin{matrix}BiO_2\\BiO_4\end{matrix}\right\}O_2$

Oxydhydrat Oxyd Tellurwismuth Superoxyd.

$\left.\begin{matrix}BiO_2\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}BiO_2\\Cy\end{matrix}\right\}S_2$ u. s. w.

sog. bas. Nitrat Oxyrhodanid.

$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$: $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\2\,BiO_2\end{matrix}\right\}O_4$ $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\BiO_2.H\end{matrix}\right\}O_4$ $\left.\begin{matrix}CrO_4\\2\,BiO_2\end{matrix}\right\}O_4$ $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\BiO_2.H\end{matrix}\right\}O_4$ u. s. w.

sog. bas. Sulfat Bisulfat Chromat Oxalat.

Im Allgemeinen würden die meisten sog. basischen Wismuthsalze auf ein Radical BiO_2 zu beziehen sein, während die gewöhnlich als neutral angesprochenen Wismuthsalze als Bi'''-Derivate zu betrachten wären so z. B. :

$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$: $\left.\begin{matrix}Bi\\Bi\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}Bi\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}Bi\\Br_3\end{matrix}\right\}$

$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$: $\left.\begin{matrix}Bi\\Bi\end{matrix}\right\}O_6$ $\left.\begin{matrix}Bi\\Bi\end{matrix}\right\}S_6$ $\left.\begin{matrix}Bi\\3\,BiO_4\end{matrix}\right\}O_6$ $\left.\begin{matrix}Bi\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_6$ $\left.\begin{matrix}Bi\\Cy_3\end{matrix}\right\}S_6$

Oxyd Sulfuret orangefarbenes intermed. Oxyd Nitrat Sulfocyanat

$\left.\begin{matrix}Bi\\3\,SO_2\end{matrix}\right\}O_6$ $\left.\begin{matrix}Bi\\3\,WoS_2\end{matrix}\right\}S_6$ $\left.\begin{matrix}Bi\\PO_2\end{matrix}\right\}O_6$*) u. s. w.

Sulfat Sulfowolframiat Phosphat.

Wir haben hier bei dem Wismuth dieselben Verhältnisse, wie bei dem ihm auch sonst ähnlichen Antimon, bei welchem ebenfalls Sb als ein dreibasisches und SbO_2 als ein einbasisches Radical betrachtet werden kann. Bei Phosphor und Arsen findet indessen durch den Zutritt von Sauerstoff keine Erniedrigung der Basicität statt; sowohl P und As als auch PO_2 und AsO_2 werden als dreibasische Radicale angesprochen, hingegen nimmt man PO_4 in der Metaphosphorsäure als einbasisch an.

Die Analogie zwischen Arsen und Antimon, die Existenz der sog. chlorarsenigen Säure AsO_2Cl von Wallace, sowie die verschiedenen Sulfantimonverbindungen scheinen dafür zu sprechen, dafs die Gruppen SbO_2 und AsO_2 je nach den

*) Von dem bei 110° getrockneten weifsen schweren Pulver, welches durch Fällung einer heifsen Chlorwismuthlösung mit einer heifsen ziemlich concentrirten Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat erhalten wurde, gaben 2,038 Grm. in verdünnter Salzsäure gelöst und mit HS behandelt 1,640 Grm. BiS_3, entsprechend 1,335 Grm. Bi = 65,5 pC. Obige Formel verlangt 65,57 pC. Wismuth.

Umständen einbasisch und dreibasisch sein können. Wir haben nun einen ganz gleichen Fall in der organischen Chemie bei der Gruppe C_6H_5, welche in den Allylderivaten die Stelle eines einbasischen, in den Glycerylderivaten die eines dreibasischen Radicals einnimmt und durch Aufnahme von zwei Aeq. Sauerstoff in ein einbasisches Radical $C_6H_5O_2$ Propionyl übergeht.

Es mag bei dieser Gelegenheit noch bemerkt werden, dafs der in der organischen Chemie auch bei Säureradicalen so häufig beobachtete Fall, dafs einer Zunahme des Radicals an Wasserstoff eine Abnahme der Basicität entspricht, bis jetzt in der anorganischen Chemie noch nicht aufgefunden wurde; immerhin aber bleibt es bemerkenswerth, dafs die drei Säuren des Phosphors, namentlich mit den Schwermetallen, Salze von der Zusammensetzung:

$\left.\begin{matrix}PO_2\\M_3\end{matrix}\right\}O_6$ Phosphat $\qquad$ $\left.\begin{matrix}PHO_2\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$ Phosphit $\qquad$ und $\qquad$ $\left.\begin{matrix}PH_2O_2\\M\end{matrix}\right\}O_2$ Hypophosphit

mit besonderer Leichtigkeit bilden.

Bern, Februar 1861.

Nachschrift. — Vor Absendung dieser Abhandlung kommt mir noch eine Züricher Dissertation von Emil Ruge zu Gesicht, worin aufser den mit Sicherheit früher bekannten Wismuthnitraten $BiO_3, 3NO_5$ und $BiO_3, NO_5 + 2HO$ noch die Salze $BiO_3, 2NO_5 + HO$ und $2BiO_3, NO_5 + HO$ beschrieben sind. Es liefsen sich auf diese Weise die Nitrate des Wismuths auch:

$\left.\begin{matrix}Bi\\NO_4.H.H\end{matrix}\right\}O_6$, $\qquad$ $\left.\begin{matrix}Bi\\2NO_4.H\end{matrix}\right\}O_6$ und $\qquad$ $\left.\begin{matrix}Bi\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_6$

formuliren, welchem Schema indessen die basische Verbindung nur durch die minder wahrscheinliche Formel:

$\left.\begin{matrix}Bi\\NO_4.BiO_2.H\end{matrix}\right\}O_6$ anzupassen wäre.

Ueber mehratomige Harnstoffe;

von *J. Volhard.*

Das Studium der mehratomigen Verbindungen ist gewissermafsen die Tagesfrage der organischen Chemie. Wie den einatomigen Alkoholen die Glycole, den einbasischen Säuren die zweibasischen, den Monaminen die Diamine entsprachen, so wird nach und nach jeder Gruppe einatomiger Verbindungen eine correspondirende zweiatomige als Abbild ihrer allgemeinen Eigenschaften an die Seite gestellt.

Durch Verbindung der Cyansäure oder der cyansauren Aether mit Ammoniak oder den Monaminen entsteht bekanntlich der Harnstoff und die Gruppe der Harnstoffe, welche Alkoholradicale enthalten.

In ganz gleicher Weise vereinigen sich die zweiatomigen Ammoniake mit Cyansäure nicht zu cyansauren Salzen, sondern zu Körpern, deren Verhalten im Allgemeinen dem der Harnstoffe sehr ähnlich ist.

Darstellung und Untersuchung einiger solcher Harnstoffverbindungen, in denen der Wasserstoff theilweise durch ölbildendes Gas vertreten ist, sind Gegenstand der Versuche, deren Resultate im Folgenden geschildert werden.

Das Aethylendiamin, eine der vielen durch Einwirkung von Chlor- oder Bromäthylen auf Ammoniak entstehenden Basen, wurde zuerst von Cloëz dargestellt und unter dem Namen Formylamin beschrieben*). A. W. Hofmann**) hat später gezeigt, dafs diese Base die zweisäurige Amidverbindung des ölbildenden Gases $(C_2H_4)''H_4N_2$ ist und gab ihr den Namen Aethylendiamin.

*) Institut 1853, 213; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1853, 468.

**) Compt. rend. XLVI, 255; Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1858, 343.

Eine wässerige Lösung von chlorwasserstoffsaurem Aethylendiamin wirkt schon kalt auf cyansaures Silber unter Bildung von Chlorsilber ein; rasch und vollständig ist die Umsetzung bei der Wärme des Wasserbades. Die abfiltrirte Flüssigkeit, durch einige Tropfen Salzsäure von gelöstem cyansaurem Silber befreit, giebt beim Eindampfen und Erkalten farblose Krystalle. Mit kaltem Wasser gewaschen und einmal aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt liefern diese den reinen *Aethylenharnstoff.*

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

1. 0,4699 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,5597 Kohlensäure und 0,2850 Wasser.
2. 0,1707 Grm. gaben 0,2040 Kohlensäure und 0,1084 Wasser.
3. 0,2280 Grm. gaben 74 CC. Stickstoffgas von 752,2^{mm} Quecksilberdruck und 8° C. = 70,39 CC. von 760^{mm} und 0° = 0,0884 Grm. Stickstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_{10}N_4O_2$:

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.	Gefunden 3.
C_4	48	32,87	32,48	32,59	—
H_{10}	10	6,84	6,73	7,05	—
N_4	56	38,35	—	—	38,78
O_2	32	21,94	—	—	—
		100,00.			

Der Aethylenharnstoff ist in kochendem Wasser sehr leicht löslich, weniger in kaltem. Die heifs gesättigte Lösung scheidet denselben beim Erkalten in sternförmig gruppirten farblosen Nadeln aus, welche unter dem Mikroscop als Aggregate gerader Prismen erscheinen. Die Mutterlauge krystallisirt beim Eindampfen vollständig. In absolutem Alkohol ist der Aethylenharnstoff selbst beim Kochen schwerlöslich, in wässerigem Weingeist nach dem Mafs des Wassergehaltes leichter. Aus alkoholischer Lösung durch Abkühlen krystal-

lisirt sieht er dem auf gleiche Weise erhaltenen gewöhnlichen Harnstoff sehr ähnlich. In Aether ist derselbe nicht löslich. Weder die aus Weingeist noch die aus Wasser ausgeschiedenen Krystalle enthalten Krystallwasser. Trocknen bei 100° verändert ihr Aussehen nicht, eben so wenig Stehen an der Luft. Der Aethylenharnstoff ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, geruchlos und geschmacklos. Er schmilzt bei 192°. Bei höherer Temperatur zersetzt er sich unter Schwärzung und Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe.

Verdünnte und concentrirte Mineralsäuren lösen den Aethylenharnstoff beim Erwärmen leicht auf, um beim Erkalten ihn unverändert wieder auszuscheiden. Ebenso verhält er sich gegen Essigsäure und wässerige Oxalsäure. Seine Lösung in concentrirter Salzsäure oder rauchender farbloser Salpetersäure kann durch Abdampfen zur Trockne gebracht werden, ohne dafs sich ein Salz bildet oder Zersetzung eintritt. Trockenes Salzsäuregas wird von dem Aethylenharnstoff unter Erwärmen absorbirt. War derselbe vorher gepulvert, so backt er dabei zu einer harten Masse zusammen. Der Aethylenharnstoff löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung.

Gegen verdünnte Kali- oder Natronlauge, gegen Kalk- und Barytwasser verhält sich der Aethylenharnstoff wie gegen verdünnte Säuren. Quecksilber-, Blei-, Silberoxyd mit concentrirter Lösung von Aethylenharnstoff gekocht werden weder gelöst, noch reducirt.

Der Aethylenharnstoff verbindet sich nur mit denjenigen Körpern, die selbst mit den schwächsten organischen Basen in der Regel noch Doppelsalze bilden.

Platinsalz des Aethylenharnstoffs. — Setzt man zu einer heifsen concentrirten Lösung von Aethylenharnstoff Platinchlorid, so scheiden sich beim Erkalten dunkel-orangegelbe Krystalle aus, die unter dem Mikroscop als quadratische Pris-

men erscheinen. Dieselben sind in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht in kochendem, schwerlöslich in Alkohol. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab folgende Zahlen :

1. 0,5921 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,1645 Platin.
2. 0,4074 Grm. gaben 0,1140 Platin.
3. 0,4748 Grm. mit chromsaurem Kali verbrannt gaben 0,2425 Kohlensäure und 0,1408 Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel :

$$C_4H_{10}N_4O_2,\ HCl,\ PtCl_2.$$

	Berechnet		Gefunden 1.	2.	3.
C_4	48	13,61	—	—	13,92
H_{11}	11	3,14	—	—	3,29
N_4	56	15,88	—	—	—
O_2	32	9,08	—	—	—
Cl_3	106,5	30,21	—	—	—
Pt	99	28,08	27,78	27,98	—
		100,00.			

Goldsalz des Aethylenharnstoffs. — Goldchlorid erzeugt in der concentrirten Lösung des Aethylenharnstoffs einen hellgelben flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst und beim Erkalten in goldgelben, lebhaft glänzenden Schuppen krystallisirt. Die Mutterlauge läfst sich auf dem Wasserbad ohne Zersetzung eindampfen, um eine neue Krystallisation desselben Salzes zu liefern.

0,488 Grm. des bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,1975 Gold.

Diefs entspricht der Formel $C_4H_{10}N_4O_2,\ HCl,\ AuCl_3$:

	Berechnet	Gefunden
Gold	40,53	40,47.

Quecksilberverbindung des Aethylenharnstoffs. — Eine nicht zu viel freie Säure enthaltende Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt mit der wässerigen Lösung des Aethylenharnstoffs selbst bei grofser Verdünnung einen weifsen

käsigen Niederschlag. Derselbe sinkt bei mehrtägigem Stehen in der Flüssigkeit zusammen und läfst dann unter dem Mikroscop krystallinische Beschaffenheit erkennen. Er löst sich in Säuren auf und wird durch Alkalien wieder gefällt. Aus der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit fällen Alkalien, so lange noch Aethylenharnstoff im Ueberschufs vorhanden ist, die weifse Verbindung, wenn durch weiteren Zusatz von salpetersaurem Quecksilber aller Aethylenharnstoff in die Verbindung eingetreten ist, gelbes Quecksilberoxyd.

1. 0,5465 Grm. der bei 100° getrockneten Quecksilberverbindung gaben mit Kupferoxyd in einem Strom von Kohlensäure verbrannt 0,3225 Quecksilber.
2. 0,4347 Grm. gaben 0,2577 Quecksilber.

Diefs entspricht in Procenten : 1) 59,0, 2) 59,2 Quecksilber.

Eine einigermafsen wahrscheinliche Formel kann ich hieraus nicht ableiten.

Obwohl der Aethylenharnstoff eine weit geringere Verbindungsfähigkeit zeigt als der gewöhnliche Harnstoff, so tritt doch die Aehnlichkeit der Constitution beider Körper aufs Schärfste hervor, wenn man die Zersetzungsproducte des Aethylenharnstoffs mit denen des gewöhnlichen Harnstoffs vergleichen.

Alle bis jetzt bekannten Glieder der Harnstoffgruppe werden durch Kalihydrat, unter Assimilation der Elemente des Wassers, zerlegt in Kohlensäure und Ammoniak, beziehungsweise substituirte Ammoniake. Diese Zersetzung ist ein characteristisches Merkmal der Harnstoffe.

Der Aethylenharnstoff zerfällt unter denselben Umständen in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylendiamin.

Wie schon oben bemerkt wird Aethylenharnstoff von verdünnter Kalilauge selbst beim Kochen nicht verändert. Dampft man aber die kalische Lösung desselben bis zum Schmelzen des Kalihydrats ein, so erhält man ein stark alkalisches, heftig nach Ammoniak riechendes Destillat. Mit Salz-

säure angesäuert giebt dieses beim Eindampfen einen krystallinischen Salzrückstand, welcher neben den dendritischen Salmiakgruppen unter dem Mikroscop lange farblose glänzende Spiefse zeigt. Die concentrirte warme Lösung der erhaltenen salzsauren Salze wurde mit Goldchlorid versetzt. Sofort schied sich ein Goldsalz (1) in langen schönen goldgelben Nadeln aus. Die Mutterlauge desselben wurde mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge von Platinchlorid versetzt, von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt und dann mit Platinchlorid die Fällung vollendet. Diefs letztere Platinsalz (2) erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser als reiner Platinsalmiak. Obiges Goldsalz war in kaltem Wasser schwer, leicht in heifsem löslich. Es liefs sich ohne Zersetzung umkrystallisiren. Seine wässerige Lösung gab auch bei grofser Verdünnung mit Platinchlorid einen reichlichen Niederschlag, der in kaltem und heifsem Wasser schwerer löslich ist als Platinsalmiak und unter dem Mikroscop in der Form undeutlich ausgebildeter viereckiger Blättchen erscheint. Die Eigenschaften dieses Platinsalzes sowie des erwähnten Goldsalzes sind die der betreffenden Aethylendiaminverbindungen, als welche sie durch die Goldbestimmung bestätigt wurden.

(1) 0,6975 Grm. des bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,3172 Gold.

Diefs entspricht der Formel des Aethylendiamin-Goldsalzes : $C_2H_8N_2$, $(HCl, AuCl_3)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Gold	53,24	53,22.

(2) 0,1780 Grm. des bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben Platin 0,078 Grm. = 43,82 pC. Platin. Platinsalmiak enthält 44,29 pC. Platin.

Der Rückstand von der Zersetzung des Aethylenharnstoffs mit Kali ist weifs, vollkommen in Wasser auflöslich und entwickelt mit Säuren eine grofse Menge von Kohlensäure.

Diese Zersetzung des Aethylenharnstoffs drückt sich aus in der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}(CO)_2'' \\ (C_2H_4)'' \\ H_6\end{matrix}\right\}N_4 + 4\,KHO = 2\,K_2CO_3 + 2\,H_3N + C_2H_8N_2.$$

Der ungemeinen Beständigkeit des Aethylenharnstoffs gegenüber der Einwirkung von Säuren ist schon früher Erwähnung geschehen. Doch wird derselbe bei längerem Kochen mit concentrirter Schwefelsäure langsam zersetzt, und zwar ganz in derselben Weise, wie durch Kalihydrat.

Salzsaurer Harnstoff, d. h. die durch Behandlung des Aethylenharnstoffs mit trockenem salzsaurem Gas erhaltene Masse, in Wasser aufgelöst und zur Trockne verdampft hinterläfst salzsäurefreien Aethylenharnstoff. Wird die salzsaure Verbindung trocken auf 140 bis 150° erhitzt, so schmilzt sie und bläht sich auf, unter Entwickelung von salzsaurem Gas. Der Rückstand löst sich völlig in Wasser und besteht fast gänzlich aus unverändertem Aethylenharnstoff; er enthält nur unbedeutende Mengen von salzsaurem Aethylendiamin und Salmiak.

Salpetrige Säure zersetzt die wässerige Lösung des Aethylenharnstoffs unter Entwickelung von Kohlensäure und Stickgas. Nach der Behandlung mit salpetriger Säure giebt die Lösung an Aether eine Säure ab, die beim Verdunsten des Aethers als sauerschmeckender gelber Syrup zurückbleibt. Ihr Kalksalz ist in Wasser leicht löslich. Es wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Alkohol als amorpher Niederschlag, durch Einengen in Form kleiner Krystallnädelchen erhalten. Diese Säure ist höchst wahrscheinlich Glycolsäure. Zur näheren Ermittelung ihrer Natur reichte das Material nicht aus. Glycolsäure wäre wohl ein secundäres Zersetzungsproduct, entstanden durch Oxydation des zuerst gebildeten Glycols.

Diese Zersetzung könnte nach folgender Gleichung vor sich gehen :

$$\left.\begin{matrix}(CO)_2'' \\ (C_2H_4)'' \\ H_6\end{matrix}\right\}N_4 + N_4O_6 = C_2H_6O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O + 8\,N.$$

Die oben angeführten Analysen der Platin- und Goldverbindungen des Aethylenharnstoffs bestimmen sein Atomgewicht in der Formel $C_4H_{10}N_4O_2$.

Wie Aethylendiamin sich mit zwei Aequivalent Salzsäure oder Schwefelsäure zu neutralen Salzen verbindet, so fesselt dasselbe zwei Aequivalent Cyansäure zur Bildung eines Harnstoffs. Dieser läfst sich betrachten als Zusammenlagerung von zwei Atomen gewöhnlichen Harnstoffs, bewirkt durch die bindende Kraft des zweiatomigen Aethylens, welches in jedem Harnstoffatom ein Atom Wasserstoff vertritt :

$$(C_2H_4)''\begin{matrix}H_3(CO)''N_2 \\ H_3(CO)''N_2\end{matrix}.$$

Betrachtet man die Harnstoffe als einatomig, so mufs man jedenfalls den Aethylenharnstoff für zweiatomig erklären; wenn man jene aber schon für zweiatomig hält, wird diese nothwendig vieratomig. Der Aethylenharnstoff tritt aber in die Verbindung ein als Aequivalent eines Atoms Ammoniak, d. h. einatomig.

Aethylirte Aethylenharnstoffe. — Aethylenharnstoffe, in welchen Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist, erhält man in zweierlei Weise : einmal durch Verbindung von Aethylendiäthyldiamin mit Cyansäure, sodann durch Vereinigung von cyansaurem Aethyl mit Aethylendiamin.

Die Producte dieser beiden Reactionen sind nicht identisch, sondern isomer.

Bromwasserstoffsaures Aethylendiäthyldiamin, das schöne in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Salz, welches bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Aethylamin erhalten wird, setzt sich in wässeriger Lösung mit cyansaurem Silber

augenblicklich in Bromsilber und Aethylendiäthyldiaminharnstoff um. Die vom Bromsilber abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz gebracht, gesteht beim Erkalten zu einer Masse kleiner farbloser prismatischer Krystalle. Werden diese einmal aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirt, so liefern sie den reinen Aethylendiäthyldiaminharnstoff.

0,204 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,354 Grm. Kohlensäure und 0,172 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel des Aethylendiäthyldiaminharnstoffs $C_8H_{18}N_4O_2$:

		Berechnet	Gefunden
C_8	96	47,52	47,30
H_{18}	18	8,91	9,10
N_4	56	27,72	—
O_2	32	15,85	—
		100,00.	

Der α-Aethylendiäthyldiaminharnstoff ist in kaltem Wasser leicht löslich, in kochendem nach jedem Verhältnifs, sehr leicht auch in Alkohol, selbst in absolutem. Aus der Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt er durch Abkühlen oder Verdunsten über Schwefelsäure in durchsichtigen farblosen platten Nadeln. Aether fällt ihn aus der alkoholischen Lösung als zartes Pulver. Er ist geruchlos und geschmacklos.

Der α-Aethylendiäthyldiaminharnstoff ist weit weniger constant als der Aethylenharnstoff. Er beginnt zu schmelzen und zugleich sich zu zersetzen bei 124°; steigert man die Temperatur, so entwickelt er fortwährend Gasbläschen. Die bei 164° völlig geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten nicht mehr, sondern bleibt syrupförmig. Kochen mit Wasser oder Abdampfen der wässerigen Lösung verändert denselben nicht, saure Auflösungen aber zersetzen sich bei längerem Sieden. Mehrmaliges Abdampfen mit Salzsäure verwandelt denselben völlig in salzsaures Aethylendiäthyldiamin und Salmiak.

Platinsalz des Aethylendiäthyldiaminharnstoffs. — Setzt man Platinchlorid zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Aethylendiäthyldiaminharnstoff, so bilden sich nach einigen Minuten orangegelbe Krystallkörner eines Platinsalzes, welches in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich ist. Dasselbe läfst sich aus Wasser nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren; seine verdünnte Lösung scheidet beim Abdampfen Platinsalmiak aus.

0,532 Grm. des im luftleeren Raume getrockneten Platinsalzes hinterliefsen beim Glühen 0,129 Platin.

Berechnet $C_8H_{18}N_4O_2$, HCl, $PtCl_2$		Gefunden
Platin	24,23	24,24.

Goldchlorid fällt aus der concentrirten Lösung des Aethylendiäthyldiaminharnstoffs ein hellgelbes krystallinisches Salz, das aber nach wenigen Augenblicken unter Ausscheidung von metallischem Gold sich harzig zusammenballt. Es konnte nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden.

β-Diäthyläthylenharnstoff. — Jeder Tropfen cyansaures Aethyl, den man in Aethylendiamin fallen läfst, verursacht ein Zischen, wie das Eintauchen eines glühenden Körpers in Wasser. Unter starker Wärmeentwickelung gestehen beide Körper zu einer festen weifsen Masse verfilzter Krystallnädelchen. Mit leichter Mühe erhält man hieraus durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist den Diäthyläthylenharnstoff rein.

0,3055 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5338 Kohlensäure und 0,2505 Wasser.

Diefs entspricht der Formel des Diäthyläthylenharnstoffs $C_8H_{18}N_4O_2$:

		Berechnet	Gefunden
C_8	96	47,52	47,65
H_{18}	18	8,91	9,14
N_4	56	27,72	—
O_2	32	15,85	—
		100,00.	

Der β-Diäthyläthylenharnstoff ist leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem, schwer in Weingeist, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Aus Wasser oder Weingeist krystallisirt bildet er weifse verfilzte Krystallnädelchen vom Ansehen der Benzoësäure, wenn diese aus der Auflösung ihrer Salze durch Säuren gefällt wird; wie bei dieser schwimmt immer ein grofser Theil der auskrystallisirten Substanz an der Oberfläche der Flüssigkeit und scheint von der Mutterlauge nicht benetzt zu werden. Der β-Diäthyläthylenharnstoff ist geruchlos und geschmacklos; er schmilzt ohne Zersetzung bei 201°, um bei 185° wieder zu erstarren; bei höherer Temperatur zersetzt er sich unter Schwärzung. Dem Einflufs der verschiedenen Reagentien setzt er dieselbe Constanz entgegen, wie der Aethylenharnstoff; er läfst sich z. B. aus concentrirter Salzsäure umkrystallisiren.

Der β-Diäthyläthylenharnstoff ist von so ausgesprochen indifferentem Character, dafs es mir nicht gelungen ist, nur eine einzige Verbindung desselben, nicht einmal mit Platinchlorid, darzustellen.

Die angeführten Eigenschaften des β-Diäthyläthylenharnstoffs zeigen deutlich, dafs derselbe von dem zuvor beschriebenen Harnstoff verschieden ist. Noch mehr tritt diese Verschiedenheit hervor in den Zersetzungsproducten der beiden Körper. Ich habe defshalb die sehr geringe Menge, die mir von den beiden Verbindungen zu Gebot stand, der Ermittelung dieser Zersetzungsproducte geopfert.

Beide Harnstoffe wurden mit Kalihydrat destillirt, bis das Schmelzen des Kalihydrats das Ende der Reaction verbürgte. Die erhaltenen, mit Salzsäure angesäuerten Destillate gaben beide mit Platinchlorid reichliche Niederschläge, welche in kaltem und heifsem Wasser sehr schwer löslich waren, sich aber unter dem Mikroscop als durchaus von einander verschieden erwiesen. Das aus dem Destillat des α-Diäthyl-

äthylenharnstoffs gefällte Platinsalz (1) zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser die schönen Octaëder des Platinsalmiaks, während das aus dem β-Diäthyläthylenharnstoff gewonnene Platinsalz alle Eigenschaften (2) des α-Aethylendiaminsalzes hatte.

Die Mutterlauge, aus der sich der Platinsalmiak abgeschieden hatte, lieferte beim Eindampfen dunkelrothe Nadeln (3), die in kaltem Wasser schwer, leicht in heifsem löslich waren, und welche bei genauer Vergleichung als identisch mit dem aus reinem Aethylendiäthyldiamin dargestellten Platinsalze befunden wurden. Auch aus der Mutterlauge des Aethylendiamins schied sich ein weiteres Salz (4) aus, welches in kaltem und heifsem Wasser leicht löslich war. Die durchsichtigen sechsseitigen rhombischen Tafeln, welche dieses Salz unter dem Mikroscop zeigte, liefsen es fast unnöthig erscheinen, dasselbe durch die Analyse als Aethylaminplatinchlorid zu bestätigen.

Sämmtliche Salze wurden vor der Platinbestimmung aus heifsem Wasser umkrystallisirt und erwiesen sich bei sorgfältiger Prüfung unter dem Mikroscop als vollständig homogen.

(1) 0,8044 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,3548 Platin.

Platinsalmiak, NH_3, HCl, $PtCl_2$:

	Berechnet	Gefunden
Platin in 100 Thln.	44,29	44,10.

(2) 0,3696 Grm. gaben 0,1536 Platin.

Salzs. Aethylendiaminplatinchlorid $C_2H_8N_2$, $(HCl, PtCl_2)_2$:

	Berechnet	Gefunden
Platin in 100 Thln.	41,86	41,55.

(3) 0,8338 Grm. gaben 0,3100 Platin.

Salzs. Aethylendiäthyldiaminplatinchlorid $C_6H_{16}N_2$, $(HCl, PtCl_2)_2$:

	Berechnet	Gefunden
Platin in 100 Thln.	37,43	37,17.

(4) 0,3976 Grm. gaben 0,1560 Platin.

Salzs. Aethylaminplatinchlorid C_4H_7N, HCl, $PtCl_2$:

	Berechnet	Gefunden
Platin in 100 Thln.	39,36	39,23.

Der Harnstoff, welcher entstanden ist durch Vereinigung von *Aethylendiäthyldiamin* und *Cyansäure*, wird durch Kalihydrat zersetzt in Kohlensäure, *Ammoniak* und *Aethylendiäthyldiamin*; die isomere, aus *cyansaurem Aethyl* und *Aethylendiamin* gebildete Verbindung zerfällt unter denselben Umständen in Kohlensäure, *Aethylamin* und *Aethylendiamin*:

$$C_8H_{18}N_4O_2 + 4\,KHO = 2\,K_2CO_3 + 2\,H_3N + C_6H_{16}N_2$$
$$C_8H_{18}N_4O_2 + 4\,KHO = 2\,K_2CO_3 + 2\,C_2H_7N + C_2H_8N_2.$$

Diese Zersetzungen sind so präcis, dafs in dem ersten Fall keine Spur von Aethylendiamin, im zweiten kein Ammoniak wahrgenommen wurde.

Die angeführten Thatsachen beweisen, dafs durch die Vereinigung der zwei Atomgruppen, aus denen der Aethylenharnstoff entsteht, die innige Verbindung der Elemente einer jeden Gruppe unter sich nicht aufgehoben wird, dafs vielmehr auch in der gebildeten Verbindung die Elemente in zwei bestimmt verschiedenen Gruppen enthalten sind.

Die Aethylenharnstoffe zeigen in ihrem Verhalten eine so grofse Aehnlichkeit mit den bisher bekannten Harnstoffen, dafs die Vermuthung nahe lag, es möchten manche dieser letzteren, die gleiche Zusammensetzung haben und bisher für identisch gehalten wurden, bei näherer Untersuchung Verhältnisse von Isomerie erkennen lassen, wie sie im Obigen nachgewiesen sind.

In der That ist der Diäthylharnstoff, welcher durch Einwirkung von cyansaurem Aethyl auf Aethylamin oder Wasser entsteht, durchaus verschieden von dem gleich zusammengesetzten Diäthylharnstoff, der sich aus Cyansäure und Diäthylamin bildet. Während der erstere durch Alkalien in Kohlensäure und Aethylamin zerfällt, spaltet sich der letztere in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin.

Selbst die in analoger Weise entstandenen beiden Aethylharnstoffe bieten einige Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften, obwohl sie unter dem Einflufs zersetzender Agentien gleiche Producte liefern. Ich werde in einer späteren Mittheilung auf diese Verhältnisse, deren nähere Untersuchung mich soeben beschäftigt, zurückkommen.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Dr. A. W. Hofmann zu London ausgeführt.

Ueber das neutrale Chininsulfat;

von *J. Jobst* und *O. Hesse.*

Nach Baup enthält das neutrale schwefelsaure Chinin 20 At. Krystallwasser, wovon bis zum Schmelzen der Substanz nur 16 Aeq. oder 15,25 pC. entweichen, während Regnault nachwies, dafs es nur 14 Aeq. Wasser enthalte und dasselbe bei 120° vollständig verliere. Regnault's Formel fordert 14,45 pC. Wasser; indefs fanden wir in einem schon schwach verwitterten Präparat 14,6 pC., woraus wir folgerten, dafs das in Rede stehende Salz mehr Krystallwasser enthalten müsse, was dann durch alle Versuche, sobald man gewisse Bedingungen einhielt, bestätigt wurde.

Wir verwendeten zur Analyse an der Luft bei 8 bis 15° C. getrocknetes Salz, sowie Substanz, welche wir bei derselben Temperatur über verdünnter Schwefelsäure, bestehend aus 1 Vol. Säurehydrat und 3,2 bis 3,5 Vol. Wasser, trockneten. Wurde eine Schwefelsäure angewendet, welche auf 1 Vol. Säure 2 Vol. Wasser enthielt, so verwitterte das Salz, während es über der ersteren Säure nur anhängendes

Wasser verlor. Lufttrockenes Salz verlor über verdünnter Schwefelsäure (1 : 3,2 bis 3,5), wie zu erwarten stand, nichts oder nur Bruchtheile eines Milligrammes von seinem Gewicht, obgleich aus feuchtem Chininsalz unter denselben Umständen leicht 30 und noch mehr Procente Wasser in wenigen Stunden verschwanden.

Endlich wurde das Salz zur Bestimmung des Krystallwassers bei 110 bis 120° getrocknet, bei welcher Temperatur es alles Wasser verliert.

I. Handelswaare, sehr schön : 0,3835 Grm. gaben 0,0580 Grm. HO.

II. Handelswaare, von einer anderen Bereitung, über verdünnter Schwefelsäure getrocknet : 0,768 Grm. gaben 0,118 Grm. HO.

III. Handelswaare, von einer dritten Bereitung : 0,4965 Grm. gaben 0,0765 Grm. HO.

IV. Handelswaare, von einer vierten Bereitung, über verdünnter Schwefelsäure getrocknet : 0,641 Grm. gaben 0,0995 Grm. HO und 0,171 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

V. Handelswaare, einmal aus Wasser umkrystallisirt und über verdünnter Schwefelsäure getrocknet : 0,668 Grm. gaben 0,103 Grm. HO.

VI. Handelswaare, u. s. w., lufttrocken : 0,795 Grm. gaben 0,1225 Grm. HO.

VII. Sulfat aus verdünnter Lösung in Folge einer fremden Substanz in Formen krystallisirt, welche gewöhnlich bei der Krystallisation des Salzes nicht zu beobachten sind; über verdünnter Schwefelsäure getrocknet : 0,752 Grm. gaben 0,116 Grm. HO.

VIII. Viermal aus Wasser umkrystallisirt, lufttrocken : 0,294 Grm. gaben 0,045 Grm. HO.

IX. Fünfmal aus Wasser umkrystallisirt, lufttrocken : 0,6665 Grm. gaben 0,1015 Grm. HO.

X. Bei der Analyse einer Rinde erhalten, lufttrocken : 0,3725 Grm. gaben 0,0575 Grm. HO und 0,0985 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

XI. Desgleichen : 0,3500 Grm. gaben 0,0540 Grm. HO.

XII. Aus Rohchinin in kleinerem Maſsstabe dargestellt, über verdünnter Schwefelsäure getrocknet : 1,724 Grm. gaben 0,2695 Grm. HO.

XIII. Aus anderer Quelle stammend; es wurde, da mehrere Krystalle verwittert waren, aus Wasser umkrystallisirt und über ver-

dünnter Schwefelsäure getrocknet : 0,668 Grm. gaben 0,1025 Grm. HO.

Chinin, welches in seiner schwefelsauren Lösung mit zwei Aequivalenten Chlor behandelt, nach der erfolgten Absorption mit NH_3 gefällt, und, da es sich chlorfrei und unverändert erwies, in das neutrale Sulfat übergeführt wurde. Die Analysen desselben führten zu folgenden Zahlen :

XIV. Einmal aus Wasser umkrystallisirt, lufttrocken : 0,648 Grm. gaben 0,1000 Grm. HO und 0,172 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

XV. Zweimal aus Wasser umkrystallisirt, lufttrocken : 1,4095 Grm. lieferten 0,2145 Grm. HO.

XVI. Desgleichen, über verdünnter Schwefelsäure getrocknet : 0,4310 Grm. gaben 0,0655 Grm. HO.

Diese Zahlen führen unzweifelhaft nur zu der einen Formel : $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4,\ S_2H_2O_8 + 15\,HO$, welche verlangt :

		gefunden								
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
15 HO	15,32 pC.	15,12	15,36	15,41	15,52	15,41	15,40	15,42	15,30	15,22
		X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	Mittel	
		15,43	15,42	15,63	15,49	15,43	15,21	15,19	15,37 pC.	
		IV.	X.	XIV.	Mittel					
S_2O_6	9,08 pC.	9,15	9,07	9,10	9,11 pC.					

Ueber concentrirter Schwefelsäure verliert das Sulfat sehr leicht einen Theil seines Krystallwassers und entspricht dann der Formel $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4,\ S_2H_2O_8 + 4\,HO$, wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht :

I. 1,138 Grm. gaben bei 120° 0,053 Grm. HO.

II. 0,733 „ „ „ „ 0,028 „ „

	Theorie	Versuch	I.	II.
4 HO	4,60 pC.		4,65	4,63 pC.

Baup fand bereits, dafs das Chininsulfat an trockener Luft 11,75 pC. Wasser verliere, welche Zahl indefs nicht 12 Aeq., wie Gerhardt in seinem Traité de chimie angiebt, sondern 11 Aeq. HO entspricht. Das bei 120° getrocknete Salz wandelt sich andererseits an feuchter Luft in die beständigste Verbindung $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4,\ S_2H_2O_8 + 4\,HO$ um;

denn 0,616 Grm. wasserfreier Verbindung nahmen im Laufe weniger Stunden an feuchter Luft 0,031 Grm. = 5,03 pC., ferner 0,406 Grm. Substanz 0,021 Grm. = 5,17 pC. Wasser auf, während für 4 HO 4,82 pC. verlangt werden.

Wie rapide diese Wasseraufnahme stattfindet, zeigt folgender Fall :

0,5645 Grm. bei 120° getrocknetes Sulfat wurden in den Kasten unserer feinen Wage gestellt; nach zwei Stunden hatte sich das Gewicht um 0,0265 Grm., nach drei Stunden um 0,0275 Grm. vermehrt und blieb von nun an constant. Es hatte somit eine Wasseraufnahme von 4,87 pC. (berechnet 4,82 pC.) stattgefunden.

Die dem Cinchoninsulfat entsprechende Chininverbindung erhält man schliefslich, wenn man das gewässerte Salz aus Alkohol vom spec. Gew. 0,852 umkrystallisirt, wobei jedoch auf 40 Theile Alkohol nicht mehr als 1 Theil Chininsalz genommen werden darf. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Verbindung 2 $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $S_2H_2O_8$ + 4 HO in hübschen weifsen Nadeln aus, welche dem gewöhnlichen Chininsulfat im Aeufseren gleichen.

Die Substanz wurde vor der Analyse über verdünnter Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,782 Grm. gaben bei 120° 0,0325 Grm. HO.
II. 0,407 „ „ „ „ 0,0190 „ „
III. 0,429 „ „ „ „ 0,0210 „ „

Theorie		Versuch	I.	II.	III.
4 HO	4,60 pC.		4,66	4,66	5,12 pC.

Wir haben ferner die Löslichkeit des Chininsulfates in kaltem Wasser bestimmt, weil die betreffenden Angaben von Baup einerseits und Guibourt und Bussy andererseits merklich abweichen. Chininsulfat (nach Analyse VIII) wurde in kochendem Wasser gelöst, die Lösung bei 6° krystallisiren gelassen und die Krystalle abfiltrirt. Das Filtrat gab bei längerem Stehen, während dem es mehrfach umgeschüttelt wurde, keine Krystalle mehr, war demnach nicht übersättigt;

174 Grm. desselben lieferten 0,0685 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0,2191 Grm. 2 $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $S_2H_2O_8$. Die bei diesem Versuche erhaltenen Krystalle (Analyse IX) wurden längere Zeit mit Wasser von 9°,5 C. geschüttelt, schliefslich 48,72 Grm. Lösung zur Trockne verdampft, welche 0,0617 Grm. trockenes Sulfat lieferten. Nach dem ersten Versuch lösen 793 Thle. Wasser von 6°, nach dem zweiten 788 Thle. Wasser von 9°,5 einen Theil Sulfat: 2 $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $S_2H_2O_8$, während sich dasselbe nach Baup in 740 Thln. Wasser von 13°, nach Guibourt und Bussy in nur 265 Thln. kalten Wassers lösen soll.

In Alkohol ist das Chininsulfat bedeutend schwerer löslich, als man bisher gefunden hat. Unsere Versuche führten jedoch zu keiner sicheren Zahl, da in dem Mafse, als man Chininsulfat zur Auflösung bringt, eine Veränderung im Wassergehalte des Alkohols stattfindet. Man kann annehmen, dafs 100 bis 115 Theile Alkohol von 0,852 spec. Gew. einen Theil 2 $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $S_2H_2O_8$ lösen.

Das schwefelsaure Chinin enthält, wie Batka gefunden haben will, immer etwas Zucker, welcher durch die Fabrikation hineinkommen soll. Wir sind weit entfernt, diese Angabe noch besonders zu widerlegen, da sie mit der Löslichkeitsdifferenz des neutralen schwefelsauren Chinins und des Traubenzuckers in Wasser und dem Verhalten des Traubenzuckers zu Kalk bei Gegenwart von Wasser und Luft schon genügend widerlegt ist.

Ueber Ceratophyllin;

von *O. Hesse.*

Die Eigenschaften des Physodins machen es wahrscheinlich, dafs sich dieser Stoff den Farbestoff liefernden Flech-

tensubstanzen anschliefst. Um mich mit den Eigenschaften dieses Körpers vertraut zu machen, versuchte ich es, denselben mittelst Kalk aus der Parmelia ceratophylla var. physodes (auch Parm. physodes genannt) darzustellen, erhielt aber eine neue Substanz, welche ich Ceratophyllin nenne.

Als circa 3 Pfund der erwähnten Flechte mit verdünnter Kalkmilch angerührt wurden, zeigte es sich, dafs die erhaltene gelbliche Lösung mit Salzsäure keinen Niederschlag gab. Wurde hingegen die Flechte vor der Extraction mit kaltem Wasser abgewaschen, hierauf zur Extraction klares Kalkwasser verwendet, so erhielt man eine schwach gelbliche Lösung, welche mit Säuren einen erheblichen Niederschlag lieferte, namentlich wenn die Flechte von stämmigen Birken (Betula alba) stammte und die Maceration nicht über 15 Stunden dauerte. Der durch Salzsäure in der alkalischen Flüssigkeit bewirkte flockige gelblichgraue Niederschlag wurde zur Entfernung der überschüssig zugesetzten Säure mehrmals mit kaltem Wasser decantirt, dann gesammelt, an der Luft getrocknet und schliefslich durch Behandlung mit kochendem 75procentigem Alkohol von unkrystallinischen Substanzen befreit. Als Rückstand blieb eine dunkelgrüne, elastischweiche Masse, welche sowohl Physodin als auch Usninsäure enthalten konnte. Um diese beiden Substanzen abzuscheiden, kochte man die Masse mit concentrirter wässeriger Sodalösung auf, wodurch man eine dunkelbraune Flüssigkeit erhielt, welche beim Erkalten keine der genannten Flechtenstoffe (oder Natriumverbindungen derselben) abschied, sondern das Ceratophyllin. Man trennte es durch Filtration von der Mutterlauge und reinigte es durch Umkrystallisiren aus kochendem verdünntem Alkohol und Behandlung mit Thierkohle.

Das in weifsen dünnen Prismen krystallisirende Ceratophyllin ist in heifsem Wasser viel leichter löslich, als in kaltem,

leicht löslich in Alkohol, Aether, Kalilauge, wässerigem Ammoniak und Kalkwasser. Die alkoholische neutral reagirende Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, mit Chlorkalklösung eine blutrothe Färbung, welch' letztere durch einen Ueberschufs von Chlorkalklösung wieder verschwindet, ferner mit alkoholischer Bleizucker- und Silbernitratlösung keine Niederschläge. Aus der ammoniakalischen Ceratophyllinlösung wird die organische Substanz durch Salzsäure in dünnen Prismen abgeschieden. In verdünnter Salpetersäure löst sich das Ceratophyllin ebenfalls; beim Erwärmen färbt sich die Lösung nicht erheblich gelb. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht und ohne Veränderung, wirkt aber beim gelinden Erwärmen verkohlend auf die Substanz.

Die Krystalle verursachen anfänglich auf der Zunge einen schwachen kratzenden Geschmack, der bald und ziemlich stark im Schlunde bemerkbar wird; später entsteht auf der Zunge ein länger anhaltendes Brennen.

Es schmilzt bei 147° zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt zwischen 136 und 138° krystallinisch. Bereits bei der Schmelztemperatur beginnt das Ceratophyllin zu sublimiren, sublimirt sehr leicht und unverändert in farblosen äufserst dünnen Blättchen, wenn es darüber hinaus erhitzt wird.

Wie man sieht, nähert sich das Ceratophyllin sehr dem Orsellinsäureäther, doch besitzt es einen um 15° höher gelegenen Schmelzpunkt, welche Differenz nicht durch eine Zufälligkeit bedingt sein kann, besonders da ich die *wirklichen* Temperaturen zu ermitteln pflege. Vermuthlich unterscheidet sich das Ceratophyllin vom orsellinsauren Aethyl $C_{20}H_{12}O_8$ um n C_2H_2.

Zur Geschichte des Pyrrolrothes;

von *Demselben.*

Das Pyrrol ist besonders daran erkenntlich, dafs es sich mit Säuren zersetzt und einen leicht erkennbaren Körper, das Pyrrolroth, liefert. Diese letztere Substanz habe ich vor längerer Zeit bei der Untersuchung der Fäulnifsproducte von Bierhefe erhalten, im Band LXX, S. 44 des Journ. f. pract. Chemie beschrieben, seine Bildung aber aus dem Grunde nicht zu deuten gewufst, da mir ein Gemenge von flüchtigen Basen vorlag.

Aus Bierhefe bilden sich überhaupt bei der Fäulnifs Tyrosin, Pseudoleucin (Leucin nach Alex. Müller), Leucinsäurenitril, ein Stoff, welcher aus alkoholischer Lösung sich als sandiges Pulver ausscheidet, ein anderer Körper, aus Alkohol in Rhomboëdern *) krystallisirend, Ammoniak, Amylamin, Trimethylamin, Spuren von Aethyl- und Caproylamin, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Caprylsäure, Milchsäure und Spuren von einigen anderen Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$. Die Zahl der Fäulnifsproducte ist damit noch keineswegs abgeschlossen; denn wenn man die Hefenrückstände, aus denen die meisten vorgenannten Stoffe abgeschieden worden sind, der trockenen Destillation unterwirft, so erhält man aufser Amylamin viel Ammoniak und eine Substanz, welche beim Behandeln ihrer erhitzten Lösung mit Salzsäure sogleich eine dichte rothe amorphe Masse liefert. Die Quantität der letzteren, welche nichts anderes als Pyrrolroth ist, ist so bedeutend, dafs nicht der Einwand gerechtfertigt erscheint, das Pyrrol habe sich bei der Zersetzung von Infusoriencadavern gebildet.

*) nicht Rhombendodecaëder.

Die Substanz wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen, im Vacuo getrocknet, wonach sie eine glänzende schwarze Masse darstellte, welche beim Zerreiben ein kaffeebraunes Pulver lieferte, wenig löslich in Wasser, Aether, Säuren und Ammoniak, leicht löslich in Alkohol. Sie enthielt etwas Schwefel, doch ist es wahrscheinlich, dafs dieser nur mechanisch beigemengt war, da sich bei der Destillation nothwendig Schwefelwasserstoffverbindungen bilden und bei der Zersetzung mit Säuren namentlich bei Zutritt der Luft zur Abscheidung von Schwefel Veranlassung geben mufsten.

Die schliefslich bei 110° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse Zahlen, welche nicht besser mit denen Anderson's stimmen, als die Schwanert's:

	Hesse	Anderson				Schwanert	
	1856	1858				1860	
C	66,6	71,52	71,77	72,45	72,20	59,24	62,4
H	7,1	7,29	6,70	6,66	6,87	5,94	4,7
N	8,8	13,14	14,05	—	—	11,39	—

Stuttgart, Mitte April 1861.

Untersuchungen über die Milchsäure;

von *A. Wurtz* und *C. Friedel**).

Die Bildung der Milchsäure durch directe Oxydation des Propylglycols leitete zu der Ansicht, man könne in dieser Säure die Existenz eines zweiatomigen Radicals, des Lactyls $(C_3H_4O)''$, annehmen, welches sich von dem Propylen $(C_3H_6)''$ in derselben Weise ableite, wie das Acetyl sich von dem

*) Compt. rend. LII, 1067.

Aethyl ableitet. Demgemäfs betrachtete man die Milchsäure selbst als eine zweiatomige Säure von der Form $\left.\begin{matrix}(C_3H_4O)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Die hier mitzutheilenden Untersuchungen dienen dieser Betrachtungsweise zu neuer Stütze. Sie leiteten zu der Entdeckung neuer Eigenschaften des Lactyls, welche sehr bemerkenswerth und denen der anderen zweiatomigen Radicale entsprechend sind.

Aether der Milchsäure. — Der Eine von uns hat früher den Milchsäureäther mit 2 At. Aethyl $\left.\begin{matrix}(C_3H_4O)''\\(C_2H_5)'_2\end{matrix}\right\}O_2$ und die Aethylmilchsäure $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)'\\(C_3H_4O)''\\H\end{matrix}\right\}O_2$ beschrieben, welche letztere sich bildet, wenn die erstere Aetherart mittelst Aetzkali zersetzt wird. Es existirt jedoch noch ein anderer neutraler Milchsäureäther, welcher von Strecker entdeckt worden ist. Dieser Chemiker erhielt die fragliche Verbindung durch Destillation des milchsauren Kalks mit ätherschwefelsaurem Kali, und er drückte die Zusammensetzung derselben aus durch die Formel $C_6H_{10}(C_2H_5)_2O_6$, welche man auch schreiben kann $\left.\begin{matrix}H\\(C_3H_4O)''\\(C_2H_5)'\end{matrix}\right\}O_2$.

Wir haben uns davon überzeugt, dafs diese Verbindung sich mit der gröfsten Leichtigkeit bildet, wenn man Milchsäure mit Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 170° erhitzt. Man unterwirft das Product der fractionirten Destillation und fängt das zwischen 150 und 160° Uebergehende besonders auf. Man erhält auf diese Art den Milchsäureäther mit 1 At. Aethyl als eine bei 753^{mm} Barometerstand bei 156° siedende neutrale Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0542 bei 0°, deren Dampfdichte = 4,1494 gefunden wurde, während sie sich zu 4,07 berechnet. Wasser löst diese Aetherart

nach jedem Verhältnifs, zersetzt sie aber schon in der Kälte, wie Strecker bereits angegeben hat, zu Milchsäure und Alkohol.

Kalium löst sich in dem Milchsäureäther mit 1 At. Aethyl unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung der Verbindung $\left.\begin{matrix} K \\ (\text{Є}_3H_4\Theta)'' \\ (\text{Є}_2H_5)' \end{matrix}\right\}\Theta_2$, die mit dem äthylmilchsauren Kali isomer ist. Behandelt man diese Verbindung in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl, so bilden sich Jodkalium und Milchsäureäther mit 2 At. Aethyl $\left.\begin{matrix} (\text{Є}_2H_5)' \\ (\text{Є}_3H_4\Theta)'' \\ (\text{Є}_2H_5)' \end{matrix}\right\}\Theta_2$. Man weifs andererseits, dafs es Butlerow gelungen ist, durch ein ähnliches Verfahren das äthylmilchsaure Silber zu Milchsäureäther mit 2 At. Aethyl umzuwandeln. Diese Versuche lassen die Beziehungen klar hervortreten, welche zwischen den verschiedenen Aethern der Milchsäure, die in einander umgewandelt werden können, bestehen. Zwei unter ihnen, die Aethylmilchsäure und der Milchsäureäther mit 1 At. Aethyl, bieten eines der sonderbarsten Beispiele von Isomerie. Sie werden von derselben Säure gebildet; sie enthalten beide 1 At. Aethyl, und doch ist die eine dieser beiden Substanzen eine starke Säure, die andere eine vollkommen neutrale Verbindung. Doch gehört dieser Fall von Isomerie nicht zu denen, welche sich jeder rationellen Deutung entziehen. Um sich über diesen Fall Rechenschaft zu geben, braucht man sich nur zu erinnern, welche verschiedene Rolle die zwei ersetzbaren Wasserstoffatome in dem Molecul der Milchsäure spielen. Das eine derselben ist stark basisch, d. h. es kann leicht ersetzt werden durch ein Metall oder durch eine solche Atomgruppe wie das Aethyl, und in beiden Fällen erhält man eine neutrale milchsaure Verbindung, ein Salz oder einen Aether der Milchsäure. Das andere Wasserstoffatom kann leicht

durch sauerstoffhaltige Atomgruppen, z. B. die Radicale der einbasischen Säuren, ersetzt werden; so z. B. in der Benzomilchsäure und Buttermilchsäure; ersetzt man dieses Wasserstoffatom durch eine indifferente Atomgruppe, wie das Aethyl, so mufs man eine Säure erhalten, da man das basische Atom unberührt gelassen hat. Die folgenden Formeln*) zeigen, welche Beziehungen zwischen diesen beiden Reihen von Milchsäure-Verbindungen bestehen:

Milchsäure

$$\left.\begin{matrix} H \\ (C_3H_4O)'' \\ H \end{matrix}\right\}O_2$$

Milchs. Kali	$\left.\begin{matrix} H \\ (C_3H_4O)'' \\ K \end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix} (C_4H_7O)' \\ (C_3H_4O)'' \\ H \end{matrix}\right\}O_2$	Butter-milchsäure
Milchs. Aethyl mit 1 At. Aethyl	$\left.\begin{matrix} H \\ (C_3H_4O)'' \\ (C_2H_5)' \end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix} (C_2H_5)' \\ (C_3H_4O)'' \\ H \end{matrix}\right\}O_2$	Aethyl-milchsäure
Milchs. Aethyl-Kali	$\left.\begin{matrix} K \\ (C_3H_4O)'' \\ (C_2H_5)' \end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix} (C_2H_5)' \\ (C_3H_4O)'' \\ K \end{matrix}\right\}O_2$	Aethylmilchs. Kali

$$\left.\begin{matrix} (C_2H_5)' \\ (C_3H_4O)'' \\ (C_2H_5)' \end{matrix}\right\}O_2$$

Milchs. Aethyl mit 2 At. Aethyl.

Lactäthylamid $C_5H_{11}NO_2$. — Dieselben Beziehungen der Isomerie finden sich wieder bei den zwei Amiden der Milchsäure, dem Aethyl-Lactamid oder Lactamethan, welches der Eine von uns früher beschrieben hat, und einem neuen Amid, welches wir durch Behandlung von Pelouze's Lactid mit Aethylamin erhalten haben. Diese beiden Körper verbinden

*) Wir wollen hier daran erinnern, dafs wir durch diese Formeln nicht die wahre Lagerung der Atome in dem Molecul veranschaulichen wollen, sondern nur die Verwandtschaftsbeziehungen, die Bildungsweise und gewisse Eigenschaften der fraglichen Substanzen.

sich unter Wärmeentwickelung und ohne Elimination von Wasser, und es entsteht eine feste krystallinische, bei 48° schmelzende, bei 260° ohne Zersetzung destillirende Substanz. Der auf diese Art erhaltene, von uns als Lactäthylamid bezeichnete Körper wird durch Kali zu Milchsäure und Aethylamin gespalten, während das mit ihm isomere Aethyl-Lactamid durch Kali zu Ammoniak und Aethylmilchsäure gespalten wird. Die Formeln :

$$[(C_3H_4O)''(C_2H_5)'H]\left.\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\}O \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}(C_2H_5)'\\H\\(C_3H_4O)''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O\end{matrix}$$

geben Rechenschaft über das Verhalten des neuen Amids.

Polylactyl-Verbindungen. — Das Lactyl besitzt, wie andere mehratomige Radicale, die Eigenschaft, in mehrfacher Anzahl in ein Molecul einzutreten und auf diese Art Verbindungen zu bilden, welche auf condensirtere Typen zu beziehen sind. Wir wollen hier einige dieser Verbindungen beschreiben.

Dilactyl-Aether. — Diese Verbindungen enthalten 2 At. Lactyl. Die eine derselben, der Dilactyl-Aether mit 1 At. Aethyl, entsteht bei der Einwirkung des Chlormilchsäureäthers auf milchsaures Kali in alkoholischer Lösung. Man erhitzt das Gemische in zugeschmolzenen Röhren auf 100°; es bildet sich Chlorkalium und ein Dilactyl-Aether entsprechend der Gleichung :

$$\underset{\text{Chlormilchsäure-äther}}{\left.\begin{matrix}(C_3H_4O)''\\(C_2H_5)'\end{matrix}\right\}O_{Cl}} + \underset{\text{Milchs. Kali}}{\left.\begin{matrix}(C_3H_4O)''\\HK\end{matrix}\right\}O} = KCl + \underset{\text{Dilactyl-Aether.}}{\left.\begin{matrix}(C_3H_4O)''\\(C_3H_4O)''\\(C_2H_5)'\\H\end{matrix}\right\}O_2}.$$

Der Dilactyl-Aether mit 1 At. Aethyl wird durch Wasser von dem Alkohol, welcher ihn gelöst hält, abgeschieden und durch Destillation gereinigt; er ist eine farblose ölige Flüs-

sigkeit von 1,134 spec. Gewicht bei 0°; er siedet gegen 235°. Durch Kali wird er zu Milchsäure und Alkohol zersetzt.

Der Dilactyl-Aether mit 2 At. Aethyl $\left.\begin{matrix}(C_3H_4\Theta)''_2\\(C_4H_5)'_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$ wird sich leicht durch die Einwirkung des Chlormilchsäureäthers auf das äthylmilchsaure Kali erhalten lassen. Diese Verbindungen stellen sich als die Aether von Pelouze's wasserfreier Milchsäure dar, welche man als 2 At. Lactyl enthaltend, entsprechend der Formel $\left.\begin{matrix}(C_3H_4\Theta)''\\(C_3H_4\Theta)''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$, betrachten kann. Wir sind geneigt zu glauben, dafs es entsprechende milchsaure Salze giebt, denn wir haben gefunden, dafs der vollkommen getrocknete milchsaure Kalk bei dem Erhitzen auf 250 bis 270° Wasser verliert, und zu einer Dilactyl-Verbindung $\left.\begin{matrix}(C_3H_4\Theta)''_2\\Ca_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$ wird, gemäfs der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}(C_3H_4\Theta)''\\HCa\end{matrix}\right\}\Theta_2 = H_2\Theta + \left.\begin{matrix}(C_3H_4\Theta)''\\(C_3H_4O)''\\Ca_2\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

In Berührung mit Wasser wird diese Dilactyl-Verbindung wieder zu gewöhnlichem milchs. Kalk.

Trilactyl-Aether. — Diese Verbindung entsteht durch directe Vereinigung des Lactids mit Milchsäure-Aether:

$$2(C_3H_4\Theta\,.\,\Theta) + \left.\begin{matrix}(C_3H_4\Theta)''\\(C_2H_5)'_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}(C_3H_4\Theta)''\\(C_3H_4\Theta)''\\(C_3H_4\Theta)''\\(C_2H_5)'_2\end{matrix}\right\}\Theta_4.$$

Lactid — Milchsäure-Aether — Trilactyl-Aether.

Man erhitzt beide Substanzen in Glasröhren eingeschmolzen während einiger Tage auf 140°, und unterwirft das Product der fractionirten Destillation. Der Trilactyl-Aether geht oberhalb 250° über. Er ist eine farblose, sehr dicke, gegen 270° siedende Flüssigkeit; durch Kali wird er zu Alkohol und Milchsäure zersetzt.

Bernsteinmilchsäureäther. — Diese Verbindung ist eine gemischte, zwei verschiedene zweiatomige Radicale enthaltende Aetherart. Sie entsteht bei der Einwirkung des Chlormilchsäureäthers auf eine alkoholische Lösung von äthylbernsteinsaurem Kali. Erhitzt man das Gemische auf 140°, so bilden sich Chlorkalium und Bernsteinmilchsäureäther mit 2 At. Aethyl, entsprechend der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_3H_4O)''\\(C_2H_5)'\\Cl\end{matrix}\right\}O \;+\; \left.\begin{matrix}(C_4H_4O_3)''\\(C_2H_5)'\\K\end{matrix}\right\}O_2 \;=\; KCl \;+\; \left.\begin{matrix}(C_3H_4O)''\\(C_4H_4O_3)''\\(C_2H_5)'_2\end{matrix}\right\}O_3$$

Chlormilchsäureäther. — Aethylbernsteins. Kali — Bernsteinmilchsäureäther.

Der Bernsteinmilchsäureäther siedet bei 280°. Er ist unlöslich in Wasser. Sein spec. Gewicht ist = 1,119 bei 0°. Durch Kali wird er zu Alkohol, Milchsäure und Bernsteinsäure gespalten.

Verhalten des Braunsteins zum salpetersauren Natron.

Durch Glühen von Braunstein mit salpetersaurem Natron ohne Luftzutritt entsteht keine Spur mangansaures Natron; dasselbe kann auf diese Weise nicht dargestellt werden. Der Grund davon ist offenbar, dafs das salpetersaure Natron zu leicht zersetzt wird und schon zersetzt ist, bevor noch der zur Bildung der Mangansäure erforderliche Temperaturgrad erreicht ist. Die Zersetzung ist so vollständig, dafs man dieses Verhalten zur Bereitung von reinem Natronhydrat anwenden kann.

W.

Vorläufige Mittheilung über die Zusammensetzung des myronsauren Kali's.

Nach einer Untersuchung, welche von mir und Dr. Körner schon vor der Veröffentlichung der Angaben von H. Ludwig und W. G. Lange *) begonnen war, wird die Zusammensetzung des myronsauren Kali's durch die Formel $C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}$ ausgedrückt. Es enthält die Elemente des Senföls, C_4H_5NS, des Zuckers, $C_6H_{12}O_6$ und des sauren schwefelsauren Kali's, SO_4HK.

*) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 430, 577.

H. Will.

Berichtigungen.

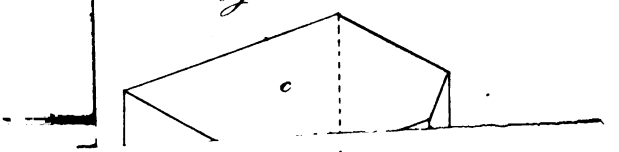
Seite	30	dieses	Bandes,	Zeile	18	von	oben	liefs	*des* statt das.
„	30	„	„	„	19	„	„	„	*Kreatin* statt Kreatinin.
„	36	„	„	„	7	„	„	„	*alkoholischen* statt alkalischen.
„	38	„	„	„	8	„	„	„	*und* statt um.
„	45	„	„	„	5	„	„	„	*wird* statt würde.

Ausgegeben den 24. August 1861.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

E

Fig. 1.



Vor

Kör
H. I
Zusa
C_{10}
Sen
schv

Seit
"
"
"
"

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXX.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1861

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XLIV.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1861.

Inhaltsanzeige des CXX. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber die Oxydationsproducte der Indigblau-Schwefelsäure; von Gustav und Adolph Schlieper 1

Untersuchung über das Cyansulfid; von E. Linnemann . . . 36

Ueber die Verbindungen des Zinnoxyduls mit Zinnsäure und Antimonsäure; von Hugo Schiff 47

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Privatdocenten L. Carius in Heidelberg:

8. Ueber die Doppelsulfide der Alkoholradicale und deren Verbindungen mit Jodiden; von E. Linnemann aus Frankfurt 61

9. Ueber das Vorkommen des Metastyrols; von A. Kovalevsky 66

10. Ueber eine neue Wasserstoffverbindung des Eisens; von J. A. Wanklyn und L. Carius 69

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Lemberg:

6. Beiträge zur Kenntniß der phenylschwefligen und der Phenylschwefelsäure; von August Freund . . 76

Umwandlung des Glycerins in Propylenglycol und des Aethylenglycols in Aethylalkohol; von A. Lourenço 89

Ueber das Atomgewicht des Siliciums, nebst einigen Bemerkungen über Atomgewichte; von J. Schiel 94

Seite

Untersuchungen über die Platin-Metalle; von Prof. Wolcott Gibbs zu New-York 99

Ueber die Substitution electronegativer Körper an die Stelle der Metalle in Sauerstoffsalzen; von P. Schützenberger . . 113

Ueber die Producte der Zersetzung des benzoësauren Jods durch Wärme; von Demselben 119

Ueber eine neue Methode der Darstellung und Nachweisung der Alkaloïde; von L. v. Uslar und J. Erdmann 121

Vorläufige Notiz über Diazobenzoësäure; von Peter Griefs . . 125

Zweites Heft.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg:

XXI. Beitrag zur Kenntnifs der Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure; von Dr. Rudolf Schmitt 129

Ueber einige Reactionen des Bromamylens; von A. Bauer . . 167

Ueber die künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien . . 176

Zum Nachweis organischer Alkaloïde; von J. Erdmann . . . 188

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Lemberg:

7. Zur Kenntnifs des Triäthylphosphinoxydes; von L. Pebal 194

Ueber Chromsuperoxyd und Chromsäure; von Hugo Schiff . 207

Darstellung fester Kohlensäure; von A. Loir und Ch. Drion . 211

Ueber die Oxydationsproducte des Toluols durch verdünnte Salpetersäure; von Rudolph Fittig 214

Ueber die Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerinsäure; von F. Beilstein 226

Ueber Darstellung und Eigenschaften der Oxaminsäure; von J. F. Toussaint 237

Analyse des Tritomits von Brevig; von Franz P. Möller . . 241

Ueber das Aribin, eine neue organische Base; von R. Rieth . 247

Untersuchungen über die Bestandtheile des Magensaftes; von Dr. William Marcet 250

Ueber das Camphorylchlorid; von A. Moitessier 252

Seite
Lithion in Meteoriten 253
Bildung von Oxalsäure durch Oxydation von Cyanverbindungen; nach M. Berthelot 254
Berichtigung über die Angabe des Verfassers der Bd. CXX, S. 61 stehenden Abhandlung; von E. Linnemann 255
Erklärung zu der vorstehenden „Berichtigung u. s. w. von Herrn Linnemann"; von L. Carius 255

Drittes Heft.

Ueber Kreatinin; von Dr. C. Neubauer 257
Ueber die Bildung der Bernsteinsäure aus Leuchtgas; von A. Geuther 268
Ueber krystallisirte wolframsaure Salze, insbesondere über künstlichen Wolfram; von A. Geuther und E. Forsberg . . 270
Ueber Brombuttersäure und eine von derselben sich ableitende neue Säure; von C. Friedel und V. Machuca 279
Ueber die Umwandlung der Propionsäure zu Milchsäure; von Denselben 285
Zweite Mittheilung über die Oxydationsproducte der Fette; von A. E. Arppe 288
Bildung einer zuckerartigen Substanz durch Synthese; von A. Butlerow 295
Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg:
XXII. Beitrag zur Kenntniſs der Salicylsäuren; von Dr. Eduard Lautemann 299
Ueber die Bromsubstitutionsproducte des Bromäthyls und die Umwandlung des Alkohols zu Glycol; von E. Caventou . . 322
Notiz über Aethylenplatinchlorid; von Peter Griefs und Dr. C. A. Martius 324
Ueber eine Verbindung des Aldehyds mit Aethylenoxyd; von A. Wurtz 328
Ueber einige Zersetzungen des Acetylchlorids; von H. Hübner 330
Vorläufige Notiz über eine neue, mit der Benzoësäure homologe Säure; von A. H. Church 336

Seite

Vorläufige Notiz über einige Producte der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf einige Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe; von Warren de la Rue und Hugo Müller 339

Ueber die Neutralisation der Farbe bei der Mischung gewisser Salzlösungen; von F. Field 344

Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Kaliumjodür; von C. Weltzien 349

Ueber den Menthacampher; von Oppenheim 350

Ueber das Joddisulfid (S_2J); von F. Guthrie 352

Ueber eine neue Bildungsweise des Aethylens und seiner Homologen; von A. Butlerow 356

Erklärung bezüglich der Bd. CXX, S. 61 stehenden Abhandlung 356

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXX. Bandes erstes Heft.

Ueber die Oxydationsproducte der Indigblau-Schwefelsäure;

von *Gustav* und *Adolph Schlieper*.

So genau die Oxydationsproducte des Indigo's auch bekannt sind, so wenig wissen wir im Allgemeinen über diejenigen der Indigblau-Schwefelsäure, eines Körpers, der dem Indigblau in seinem chemischen und physischen Verhalten so nahe steht, und nur noch viel leichter Metamorphosen unterworfen ist, wie dieser. So zersetzt sich die Indigblau-Schwefelsäure in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft, und in saurer Lösung, wie bekannt, eben so leicht durch jedes Agens, welches im Stande ist, ihr Sauerstoff zuzuführen. Es erschien uns nun nicht uninteressant, die Zersetzung der Indigblau-Schwefelsäure durch oxydirende Körper genauer zu studiren, besonders dabei zu untersuchen, in wie weit die so innig mit dem Indigblau gepaarte Schwefelsäure auch in die resultirenden Producte mit überginge. Im Verlaufe der Untersuchung stellte sich ein überraschend einfaches Verhalten der Indigblau-Schwefelsäure heraus, indem dieselbe in vollkommenster Analogie mit dem Indigblau als fast einziges Product ihrer Oxydation *Isatin-Schwefelsäure* bildet, deren näheres Studium den Gegenstand gegenwärtiger Mittheilung ausmacht.

Wir bedienten uns zu unseren Versuchen einer besseren Sorte des käuflichen Indigocarmins, bekanntlich ein breiartiger Niederschlag von indigschwefelsaurem Natron, gemengt mit schwefelsaurem Natron, so wie er erhalten wird durch Präcipitation einer filtrirten und verdünnten Lösung von Indigo in 8 bis 9 Theilen gewöhnlicher Schwefelsäure mittelst einer concentrirten Auflösung von Glaubersalz, Auswaschen des gröfsten Theils der freien Säure mit eben dieser Lösung und schliefsliches Neutralisiren mit kohlensaurem Natron. Rührt man diesen Niederschlag von indigblau-schwefelsaurem Natron mit Wasser zu einem dünnen Brei an, bringt denselben zum Kochen und setzt nun langsam unter jeweiligen Pausen und stetem Umrühren Salpetersäure zu, bis die urspünglich blaue Farbe in reines Braungelb verwandelt worden ist; oder setzt man zu dem heifsen Brei von Indigcarmin Schwefelsäure und fügt dann allmälig fein gepulvertes saures chromsaures Kali in kleinen Mengen hinzu, bis zum völligen Verschwinden der blauen Farbe, so erhält man nach dem Erkalten und Stehen eine reichliche Abscheidung eines schweren krystallinischen Niederschlages von dunkelbraungelber Farbe, welcher das Natronsalz einer neuen Säure, der Isatin-Schwefelsäure, repräsentirt und als Rohmaterial zur Darstellung der reinen Säure und ihrer Salze dient. Nach vielfach angestellten Versuchen haben wir der Oxydation der Indigblau-Schwefelsäure mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure vor derjenigen mit Salpetersäure den Vorzug gegeben, indem uns die Ausbeute gröfser erschien; denn obwohl die neue Verbindung sowohl wie deren Salze im reinen Zustande der Einwirkung der kochenden Salpetersäure vollkommen widerstehen, so scheinen sie dennoch im Momente ihrer Bildung einer höheren Oxydation fähig zu sein; denn setzt man umgekehrt Indigcarmin nach und nach zu kochender Salpetersäure, so bilden sich unter heftiger Reaction nur leichtlös-

liche, braungelbe und unkrystallinische Körper, die dasselbe starke Färbevermögen besitzen, welches alle anderen Zersetzungsproducte des Indigo's mit Salpetersäure auszeichnet.

Da der käufliche Indigcarmin stets wechselnde Quantitäten Wasser und fremder Salze enthält, so ist es unmöglich, genaue Verhältnisse zur Darstellung der fraglichen Verbindung zu geben; jedoch hat uns das in folgendem angegebene Verfahren stets eine reichliche Ausbeute geliefert:

In einer Schale wurden 18 Theile Indigcarmin mit der gleichen Menge Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, 1 bis 2 Theile Schwefelsäure zugesetzt, zum Sieden erhitzt und während desselben nach und nach ungefähr 1 Theil gepulvertes saures chromsaures Kali eingetragen, und zwar so lange, als noch Entfärbung stattfand; giebt man hierbei Acht, nicht zu grofse Mengen dieses Salzes auf einmal zuzugeben, so kann dabei eine Entwickelung von Kohlensäure gänzlich vermieden werden, die anderenfalls unfehlbar eintritt, wodurch zu hohe Oxydation und natürlicherweise Verlust an Substanz entsteht. Nach beendeter Einwirkung wird die Lösung möglichst rasch heifs filtrirt und dann der Krystallisation überlassen, welche, da dieselbe etwas träge vor sich geht, wenigstens einen bis zwei Tage erfordert. Da sich im Verlaufe der Untersuchung herausstellte, dafs das Kalisalz der neuen Säure schwerlöslicher ist und leichter krystallisirt, wie das Natronsalz, überhaupt diese Verbindungen in concentrirten Salzlösungen wenig löslich sind, so haben wir es für sehr zweckmäfsig gefunden, der filtrirten heifsen Lösung noch Kalisalze, am besten Salpeter, zuzusetzen. Der abgeschiedene Krystallbrei wurde dann auf einem Filter gesammelt und durch Verdrängen mit wenigem kaltem Wasser die dicke, fast schwärzliche Mutterlauge davon getrennt. Letztere liefert beim Abdampfen und Erkalten noch kleinere Mengen obigen Salzes. Man erhält so eine beträchtliche

Menge rohes isatin-schwefelsaures Kali als schweres sandiges Krystallpulver von bräunlich-gelber Farbe, verunreinigt durch eine kleine Quantität eines ihm hartnäckig anhängenden harzartigen Körpers, welcher durch Umkrystallisiren schlechterdings nicht von demselben zu trennen war. In Folge dessen mufste ein anderes Verfahren eingeschlagen werden, die Säure oder ihre Salze rein zu erhalten.

Wir machten bald die interessante Beobachtung, dafs Alkalien dieselbe merkwürdige Reaction auf isatin-schwefelsaure Salze ausübten, als wie auch auf freies Isatin, denn ebenso wie letzteres dadurch in Isatinsäure, so wurden die orangeroth gefärbten Lösungen der isatin-schwefelsauren Salze durch Zusatz von Alkalien in die der Isatinsäure entsprechenden hellcitrongelb gefärbten Verbindungen der mit Schwefelsäure gepaarten Isatinsäure übergeführt. Und zwar geschieht diese Ueberführung eben so wenig direct, als wie beim Isatin selbst, indem wie bei diesem auch die Lösungen der Isatin-Schwefelsäure nach Zusatz von Alkalien zuerst braunviolett, und erst nach und nach, beim Kochen und bei überschüssigem Alkali aber sofort, hellgelb werden und in die andere Verbindung übergehen. Ganz dasselbe Verhalten, welches Isatinsäure gegen Säuren zeigt, indem dadurch je nach der Temperatur und der Menge der zugesetzten Säure sofort oder nach einiger Zeit Isatin regenerirt wird, zeigen auch die mit Schwefelsäure gepaarten Verbindungen, indem durch stärkere Mineralsäuren die Ueberführung der gelben Isatin-Schwefelsäure in die orangerothe Verbindung beim Erwärmen sogleich, in der Kälte nach einiger Zeit erfolgt.

Die Umwandlung der Isatin-Schwefelsäure in die der Isatinsäure entsprechende Verbindung derselben ist nach vollständiger Analogie mit dem Isatin selbst an eine Aufnahme von Wasser und Base gebunden, und zwar so, dafs ein

vollkommen neutrales Salz der Isatin-Schwefelsäure im Stande ist, noch ein Aequivalent Base aufzunehmen, um ein eben so neutrales Salz der mit der Isatinsäure correspondirenden zweibasischen Isatin-Schwefelsäure zu bilden.

Der Kürze halber wollen wir die dem Isatin entsprechende orangerothe Verbindung die *einbasische*, die der Isatinsäure entsprechende gelbe Verbindung dagegen *zweibasische* Isatin-Schwefelsäure nennen. — Auf obige Reactionen gestützt gelang uns nun die vollkommene Reinigung der gepaarten Schwefelsäureverbindungen auf folgende Weise: Die erhaltene Krystallmasse von unreinem isatin-schwefelsaurem Kali wurde heifs in Barytwasser aufgelöst, und so lange von letzterem zugesetzt, bis die Lösung fast vollständig entfärbt war; dieselbe enthielt nun ein Gemenge von zweibasischem isatin-schwefelsaurem Kali mit zweibasischem isatin-schwefelsaurem Baryt. Der überschüssige Baryt wurde mit Kohlensäure ausgefällt und mit dem kohlensauren Baryt schieden sich alle harzartigen Verunreinigungen als unlösliche Barytverbindungen ab.

Die klare, blafsstrohgelb gefärbte Lösung diente nun zur Darstellung der verschiedenen Salze und der Säure selbst. Wurde aus der Lösung der Baryt möglichst genau mit Schwefelsäure ausgefällt, so erhielt man eine orangerothe Lösung des einbasischen Kalisalzes, welches durch Abdampfen und Krystallisiren daraus gewonnen werden konnte. Wurde die Lösung dagegen heifs mit ungefähr so viel Salzsäure versetzt, als nöthig war, das eine Aequivalent Kali zu binden, so nahm die Flüssigkeit sofort eine dunkelorangerothe Färbung an, ungefähr wie eine siedend gesättigte Lösung von saurem chromsaurem Kali; sie blieb einige Minuten lang klar, es bildeten sich sodann an der Oberfläche kleine Krystallflitter, worauf, besonders beim Erwärmen, eine fast plötzliche Abscheidung von voluminösen, leuchtend mennig-

rothen, stark glänzenden Krystallschüppchen erfolgte, welche die ganze Flüssigkeit fast zum Gestehen brachten, und das Barytsalz der einbasischen Isatin-Schwefelsäure darstellten. Aus dem Verlaufe dieser Reaction geht klar hervor, dafs die Ueberführung der gelben zweibasischen in die rothe einbasische Verbindung nicht momentan vor sich geht, sondern je nach der mehr oder minder kräftig einwirkenden Reaction an eine gewisse Zeitdauer gebunden ist. Setzt man zu viel Salzsäure zu, so erfolgt die Krystallisation schwieriger und man erhält manchmal eine Abscheidung eines gelben Barytsalzes, welches löslicher in Wasser ist und erst bei lang anhaltendem Auswaschen oft plötzlich in die rothe Modification übergeht. Da die Salze der Isatin-Schwefelsäure leicht und schön krystallisiren, die Säure selbst aber sehr leicht löslich ist und schwierig krystallisirt, so benutzten wir die ersteren, um die Zusammensetzung der Säure selbst festzustellen. Wir gehen somit zur Beschreibung der Salze der einbasischen, sodann der zweibasischen Isatin-Schwefelsäure über und lassen diejenige der Säure und ihrer Zersetzungsproducte folgen.

Einbasisch-isatinschwefelsaurer Baryt, BaO, $C_{16}H_4NO_8$, $2\,SO_3 + 4$ aq. — Dieses Salz bildet sich mit grofser Leichtigkeit überall da, wo Baryt und Isatin-Schwefelsäure in saurer Lösung zusammentreffen, und ist wegen seiner characteristischen Form und Farbe ganz geeignet, um Isatin-Schwefelsäure aufzufinden und nachzuweisen. Die Verwandtschaft zwischen beiden ist so grofs, dafs sie diejenige der stärksten Säure überwiegt, denn die freie Isatin-Schwefelsäure mit einer Lösung von Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryt zusammengebracht scheidet sogleich oder nach kurzer Zeit das rothe Barytsalz aus; aus verdünnten Lösungen erfolgt die Abscheidung sehr langsam, aber nichts destoweniger fast vollständig. Das Salz ist unlöslich in Alkohol, wenig

löslich in kaltem, dagegen etwas mehr in heifsem Wasser, daraus beim Erkalten krystallisirend. Die wässerige Lösung ist trotzdem hellgelb gefärbt, weil die Isatin-Schwefelsäure sowohl wie alle ihre einbasischen Salze ein sehr hohes Farbevermögen besitzen. Das Salz, dessen wir uns zur Analyse bedienten, wurde durch Vermischen einer heifsen Lösung des Natronsalzes mit einer Chlorbaryumlösung dargestellt; dasselbe wurde vollkommen ausgewaschen und stellte nach dem Trocknen ein sehr leichtes lockeres scharlachrothes Krystallpulver dar, aus lauter kleinen Blättchen und Schuppen bestehend, die fast metallischen Glanz besafsen. Erhitzt verbrannte das Salz nur sehr schwierig zu schwefelsaurem Baryt, wefshalb auch behufs der Analyse vorgezogen wurde, den Baryt auf nassem Wege zu bestimmen.

Zur Analyse wurde das lufttrockene Salz verwandt:

0,5935 Grm. gaben bei der Fällung mit Schwefelsäure 0,210 Grm. BaO, SO_3 oder 0,1379 Grm. BaO.

0,7530 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,8075 Grm. CO_2 und 0,172 Grm. HO.

0,585 Grm. bei 120° getrocknet verloren 0,065 Grm. Krystallwasser.

0,795 Grm. bei 120° getrocknet verloren 0,0875 Grm. HO.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das krystallisirte Barytsalz die Formel:

$$BaO, C_{16}H_4NO_3, 2\,SO_3 + 4\,aq.$$

	berechnet	gefunden	
BaO	23,15	23,23	
C	29,00	29,24	
H	2,42	2,53	
Kryst. HO	10,88	11,11	11,01.

0,699 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung 0,8445 Grm. CO_2 und 0,096 Grm. HO.

Hieraus ergiebt sich für das trockene Salz die Formel:

$$BaO, C_{16}H_4NO_3, 2\,SO_3.$$

	berechnet	gefunden
C	32,59	32,87
H	1,36	1,52.

Einbasisch-isatinschwefelsaures Kali, $KO, C_{16}NH_4O_3, 2\,SO_3 + 2$ aq. — Das Kalisalz kann, wie schon beschrieben, direct aus der Kali und Baryt zu gleichen Theilen enthaltenden Lösung der zweibasischen Säure erhalten werden, und zwar durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Abdampfen der resultirenden rothgelben Lösung zur Krystallisation. Auf diese Weise ist es jedoch häufig mit Natronsalz verunreinigt. Wir haben es defshalb vorgezogen, der Lösung einen Ueberschufs von Salpeter zuzusetzen, weil das leichter lösliche Natronsalz sich bei Gegenwart von überschüssigen Kalisalzen leicht in das schwerlösliche Kalisalz umsetzt, überhaupt dieses in einer Lösung, die andere Kalisalze enthält, beinahe unlöslich ist und sich fast vollständig abscheidet. Das Salz krystallisirt in kleinen goldgelben Nadeln, ein schweres sandiges Pulver bildend, unlöslich in Alkohol, löst sich in etwa 20 Theilen kaltem, leichter in heifsem Wasser, daraus träge krystallisirend; dasselbe kann mit concentrirter Salzsäure gekocht werden, ohne sich zu verändern, und krystallisirt aus derselben nach einiger Zeit wieder unverändert. Das Salz enthält 2 Aequivalente Krystallisationswasser, welches es erst bei ziemlich hoher Temperatur vollkommen verliert. Ueberhaupt halten alle Salze der einbasischen Isatin-Schwefelsäure ihr Krystallwasser bemerkenswerth fest, und verlieren dasselbe in den meisten Fällen erst über 100° C.; sie vertragen alle eine hohe Temperatur bis zu 180° und darüber, ohne sich im mindesten zu zersetzen. Bei stärkerem Erhitzen bläht sich das Salz auf und verbrennt nur äufserst schwierig zu schwefelsaurem Kali; ein öfteres Befeuchten mit Salpetersäure, um die schwefelhaltige Kohle und das sich wiederum bildende Schwefelkalium zu zersetzen, ist dabei unerläfslich. Zur Analyse wurde das lufttrockene Salz verwandt.

0,745 Grm. verloren bei 160° getrocknet 0,048 Grm. Wasser.

0,4454 Grm. gaben 0,1854 Grm. KO, SO_3 = 0,07329 Grm. KO.

Hieraus berechnet sich die Formel :

$$KO, C_{16}H_4NO_8, 2SO_3 + 2 aq.,$$

wie sich aus der Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt :

	berechnet	gefunden
KO	16,60	16,42
HO	6,86	6,44.

Einbasisch-isatinschwefelsaures Natron, $NaO, C_{16}H_4NO_8, 2SO_3 + 4 aq.$ — Das Natronsalz wird auf analoge Weise, wie das Kalisalz, durch Umsetzung der kalihaltigen Lösung mit einem grofsen Ueberschufs von Kochsalzlösung erhalten. Vermischt man eine heifs gesättigte Kalisalzlösung mit dem zwei- bis dreifachen Volum einer concentrirten Kochsalzlösung, so scheiden sich an den Wandungen des Gefäfses bei ruhigem Stehen grofse Krystalle des Natronsalzes ab. Dasselbe bildet tafelförmige Krystalle von grofser Schönheit und hochrother Farbe, dem äufseren Ansehen nach fast nicht von frisch krystallisirtem saurem chromsaurem Kali zu unterscheiden. Das Salz ist leichter löslich wie das Kalisalz.

1,2721 Grm. des krystallisirten Salzes verloren bei 160° C. 0,1636 Grm. Wasser.

0,4115 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,101 Grm. NaO, SO_3 = 0,0441 Grm. NaO.

0,5865 Grm. bei 160° getrocknetes Salz gaben 0,178 Grm. NaO, SO_3 = 0,0755 Grm. NaO.

0,721 Grm. bei 160° getrocknetes Salz gaben bei der Verbrennung 1,0285 Grm. CO_2 und 0,1075 Grm. HO.

Aus diesen Werthen berechnet sich für das krystallisirte Salz die Formel :

$$NaO, C_{16}H_4NO_8, 2SO_3 + 4 aq.$$

	berechnet	gefunden
NaO	10,88	10,71
HO	12,63	12,86

und für das getrocknete Salz :

$NaO, C_{16}H_4NO_8, 2\,SO_3$.

	berechnet	gefunden
NaO	12,45	12,87
C	38,55	38,90
H	1,60	1,65.

Einbasisch-isatinschwefelsaurer Kalk, $CaO, C_{16}H_4NO_8, 2\,SO_3 + 2$ aq. — Dieses Salz wurde dargestellt durch Vermischen einer Lösung des Natronsalzes mit einer überschüssigen Lösung von Chlorcalcium; es krystallisirt nach einiger Zeit in einem Aggregat von kleinen glänzenden goldgelben Nadeln, ist ziemlich schwerlöslich in Wasser, jedoch leichter wie das Barytsalz. Das Kalksalz verliert bei 100° noch kein Wasser, von 100 bis 160° sehr langsam zwei Aequivalente.

0,6512 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 160° getrocknet 0,0462 Grm. Wasser.

0,6245 Grm. krystallisirtes Salz gaben 0,161 Grm. CaO, SO_3 = 0,06629 Grm. CaO.

0,6822 Grm. krystallisirtes Salz gaben 0,1752 Grm. CaO, SO_3 = 0,0721 Grm. CaO.

Nach der Formel :

$CaO, C_{16}H_4NO_8, 2\,SO_3 + 2$ aq.

	berechnet	gefunden	
CaO	10,60	10,61	10,61
HO	6,81	7,09	—

Einbasisch-isatinschwefelsaures Silber, $AgO, C_{16}H_4NO_8, 2\,SO_3 + 2$ aq. — Das Silbersalz erhielten wir durch Vermischen einer Lösung des Natronsalzes mit einer salpetersauren Silberlösung, worauf das betreffende Salz langsam in harten nadelförmigen, honiggelben Krystallen ausgeschieden wurde; dasselbe ist in Wasser schwerlöslich und wurde in krystallisirtem sowohl als trockenem Zustande zur Analyse verwandt.

0,6595 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 120° getrocknet 0,035 Grm. HO.

1,5295 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 120° 0,0794 Grm. HO.

0,5281 Grm. krystallisirtes Salz gaben 0,1633 Grm. Silber.

0,8585 Grm. krystallisirtes Salz gaben bei der Verbrennung 0,8633 Grm. CO_2 und 0,140 Grm. HO.

Aus diesen Werthen berechnet sich für das krystallisirte Salz die Formel :

$AgO, C_{16}H_4NO_8, 2SO_3 + 2$ aq.

	berechnet	gefunden	
Ag	30,68	30,92	—
C	27,27	27,42	—
H	1,70	1,80	—
HO	5,11	5,30	5,19.

Das trockene Salz gab bei der Analyse folgende Resultate :

1,014 Grm. trockenes Salz gaben 0,480 Grm. AgCl = 0,3236 Grm. Silber.

0,6926 Grm. trockenes Salz gaben bei der Verbrennung 0,7285 Grm. CO_2 und 0,080 Grm. HO.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel :

$AgO, C_{16}H_4NO_8, 2SO_3$.

	berechnet	gefunden
Ag	32,33	31,91
C	28,74	28,68
H	1,19	1,28.

Einbasisch - isatinschwefelsaures Ammoniak, NH_4O, $C_{16}H_4NO_8$, $2SO_3 + 2$ aq. — Man erhält dieses Salz leicht auf analoge Weise wie das Kali- oder Natronsalz, nämlich durch Umsetzung anderer Salze der Isatin-Schwefelsäure mit einem Ueberschufs eines Ammoniaksalzes, in welchem das resultirende Salz schwerlöslich ist; vermischt man eine Auflösung der Säure oder deren Salze mit überschüssiger Salmiaklösung, oder löst man das schwerlösliche Barytsalz heifs in einer Salmiaklösung auf, so krystallisirt in allen Fällen beim Stehen oder Erkalten das Ammoniaksalz in glänzenden hochgelben Nadeln heraus. Kocht man die freie Säure mit kohlensaurem Ammoniak, bis der Ueberschufs des letzteren

verjagt worden ist, so erhält man ebenfalls nur eine Lösung des einbasisch - isatinschwefelsauren Ammoniaks, welche jedoch in Abwesenheit anderer Ammoniaksalze nur schwierig krystallisirt. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser und enthält 2 Aequivalente Krystallwasser, welche es erst bei einer Temperatur von über 100° verliert.

1,058 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0,0085 Grm. Wasser = 0,8 pC.; bei 120° fernere 0,0695 Grm. HO = 6,57 pC.

Nach der Formel:

$$NH_4O,\ C_{16}H_4NO_3,\ 2\,SO_3 + 2\ aq.$$

	berechnet	gefunden
2 Aeq. HO	6,87	6,57.

Erhöhte man die Temperatur bis auf 200°, so verlor es noch mehr Wasser, schien sich aber dabei zu zersetzen und wurde bei 250° schwarz.

Mit Bleizucker entsteht keine oder nur eine unbedeutende Fällung, indem das isatinschwefelsaure Blei ein lösliches Salz ist; mit Bleiessig entstehen, je nachdem man Ammoniak zusetzt oder nicht, verschieden gefärbte Niederschläge, welche sich in einem Ueberschufs von Bleiessig besonders in der Wärme leicht lösen und sich beim Erkalten in nicht krystallinischen Massen wieder abscheiden.

Wir haben weiter oben schon erwähnt, dafs die Isatin-Schwefelsäure oder deren einbasische Salze durch Einwirkung von Alkalien eine eigenthümliche Veränderung erleiden, welche die vollkommenste Analogie mit dem Uebergange des Isatins in Isatinsäure darbietet. Isatin nimmt 2 Aeq. HO auf und bildet damit Isatinsäurehydrat, während bei dem entsprechenden Uebergange der Isatinschwefelsäure ebenfalls 2 Aeq. HO aufgenommen werden, das eine, welches in die Constitution der Säure selbst eintritt, und das andere, welches als basisches Wasser durch andere Metalloxyde ersetzt werden kann.

Betrachten wir die einbasische Isatin-Schwefelsäure als :

$$C_{16}NH_4O_3SO_3 + SO_3HO,$$

wo die Verbindung von Isatin mit wasserfreier Schwefelsäure weniger 1 Aeq. HO als vollkommen neutraler Paarling fungirt, so würde dieser neutrale Paarling durch Einwirkung von Alkalien in ähnlicher Weise angeregt, wie Isatin selbst, d. h. Wasser wird aufgenommen und dasselbe in eine Säure verwandelt, fähig ebenfalls ein Aequivalent Base zu sättigen.

$C_{16}H_5NO_4 + 2\,HO = C_{16}H_6NO_5,\ HO$ Isatinsäurehydrat.

$C_{16}H_4NO_3SO_3 + 2\,HO = C_{16}H_5NO_4SO_3,\ HO.$

Wir würden nach dieser Ansicht z. B. das Barytsalz der einbasischen Isatin-Schwefelsäure als :

$$BaOSO_3,\ C_{16}NH_4O_3SO_3$$

und dasjenige der zweibasischen Säure als :

$$BaOSO_3,\ BaOC_{16}NH_3O_4SO_3$$

zu betrachten haben.

Alle freien Alkalien sind im Stande, die Ueberführung der einbasischen in die zweibasische Säure selbst in der Kälte schon zu bewirken, sobald wie erstere im Ueberschufs angewandt werden; setzt man dagegen eine ungenügende Quantität der Alkalilösung zu, so erfolgt eine tief dunkelrothe, in manchen Fällen schmutzig-violette Färbung, welche, obgleich vorübergehend, doch anzeigt, dafs noch eine intermediäre Verbindung existiren mufs. Kohlensaure Alkalien sind ebenfalls im Stande, die Ueberführung zu bewirken. Wie schon erwähnt giebt kohlensaures Ammoniak im Ueberschufs mit der Säure gekocht anfangs eine dunkelroth gefärbte Lösung, welche in dem Mafse als das kohlensaure Ammoniak abdunstet heller wird und endlich nur eine Lösung des einbasischen Ammoniaksalzes liefert. Eben so wie die Salze der einbasischen Säure alle roth, orange oder hochgelb gefärbt sind und eben so gefärbte Lösungen geben, so sind diejenigen der zweibasischen Säure alle schön citron-

gelb aus nur verhältnifsmäfsig schwach tingirten Lösungen krystallisirend. Essigsäure ist ohne Wirkung auf die gelben Salze und scheint dieselben selbst beim Kochen damit nicht zu zersetzen, während alle stärkeren Mineralsäuren, zu einer Lösung der zweibasischen Salze gesetzt, fast momentan eine rothgelbe Farbe erzeugen, den Uebergang in die einbasische Säure anzeigend. Es ist uns nicht gelungen, die der Isatinsäure entsprechende Verbindung zu isoliren, indem sie aus den zweibasischen Salzen abgeschieden nur eine sehr geringe Beständigkeit hat und in kurzer Zeit von selbst, sofort aber beim Erwärmen wieder in die einbasische Säure übergeht; wir müssen uns also auf die Beschreibung einiger ihrer Salze beschränken.

Zweibasisch-isatinschwefelsaurer Baryt, $2\,BaO, C_{16}H_5NO_4, 2\,SO_3 + 6$ aq. — Das Salz wird am einfachsten dargestellt durch Lösen des einbasischen Barytsalzes in kochendem Barytwasser und Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure. Man erhält so eine nur schwach gefärbte Lösung, die aber beim Abdampfen oder Erkalten prachtvoll glänzende seidenartige Nadeln des zweibasischen Barytsalzes abscheidet. Dieselben sind zolllang und so voluminös, dafs sie die ganze Flüssigkeit erfüllen. Die Farbe derselben ist ein leuchtendes Citrongelb von äufserst intensivem und reinem Farbenton. Der zweibasisch-isatinschwefelsaure Baryt ist bei weitem löslicher, als wie das einbasische Salz, besonders leicht löslich in kochendem Wasser, daraus beim Erkalten zum grofsen Theil krystallisirend; unlöslich in Alkohol, letzterer fällt die wässerige Lösung des Salzes in voluminösen nichtkrystallinischen Flocken.

0,655 Grm. des krystallisirten Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,081 Grm. HO.

0,574 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,3535 Grm. BaO, SO_3 = 0,2321 Grm. BaO.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich für das krystallisirte Salz die Zusammensetzung :

$$2\,BaO,\ C_{16}H_5NO_4,\ 2\,SO_3 + 6\,aq.$$

	berechnet	gefunden
BaO	40,26	40,43
HO	12,44	12,36.

Zweibasisch-isatinschwefelsaures Kali, $2\,KO,\ C_{16}H_5NO_4,\ 2\,SO_3 + 2\,aq.$ — Dieses Salz wurde aus dem entsprechenden Barytsalz durch doppelte Zersetzung mit neutralem schwefelsaurem Kali erhalten, und krystallisirte beim freiwilligen Verdampfen nur sehr langsam aus der sehr concentrirten Lösung. Die Krystalle bilden harte glänzende durchsichtige Prismen von wachsgelber Farbe und sind leichtlöslich in Wasser. Das Salz enthält 2 Aeq. Wasser, welches es erst bei einer Temperatur von 140 bis 150° verliert.

0,5852 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 160° getrocknet 0,035 Grm. HO, und gaben eingeäschert 0,3002 Grm. KO,SO_3, entsprechend 0,1622 Grm. KO.

Nach der Formel :

$$2\,KO,\ C_{16}H_5NO_4,\ 2\,SO_3 + 2\,aq.$$

	berechnet	gefunden
KO	27,73	27,71
HO	5,30	5,98.

Zweibasisch-isatinschwefelsaures Blei, $2\,PbO,\ C_{16}H_5NO_4,\ 2\,SO_3 + 3\,aq.$ — Das zweibasische Bleisalz wurde durch Vermischen einer concentrirten Lösung des gelben Kalisalzes mit einer ebenso concentrirten Lösung von überschüssigem essigsaurem Blei gewonnen. Das Salz krystallisirte beim längeren Stehen langsam in feinen glänzenden Nadeln; es hat eine dunkelgelbe Farbe und ist in Wasser leichtlöslich. Andere mehr basische Verbindungen scheinen direct aus der einbasischen Isatin-Schwefelsäure entstehen zu können, wenn diese oder ihre löslichen Salze mit überschüssigem Bleiessig erwärmt werden; es scheiden sich nämlich beim Erkalten

der klaren gelben Lösung hellgefärbte Niederschläge aus, deren Farbe und Verhalten unbedingt auf die zweibasische Säure hindeutet.

0,828 Grm. des krystallisirten Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,048 Grm. HO.

0,3665 Grm. des krystallisirten Salzes hinterließen beim Verbrennen 0,2302 Grm. PbO, SO_3 = 0,1695 Grm. PbO.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:

$2\,PbO,\ C_{16}H_5NO_4,\ 2\,SO_3 + 3$ aq.

	berechnet	gefunden
PbO	46,79	46,26
HO	5,68	5,79.

Zweibasisch-isatinschwefelsaures Silber, $2\,AgO, C_{16}H_5NO_4, 2\,SO_3 + 3$ aq. — Wir haben das Silbersalz durch Vermischen einer Lösung des betreffenden Kalisalzes mit überschüssigem salpetersaurem Silber dargestellt. Das sehr schwerlösliche Silbersalz scheidet sich alsbald in kleinen, zu concentrischen Gruppen vereinigten sehr voluminösen Nadeln aus. Nach dem Trocknen stellt es eine leichte schwammige Masse von blafsstrohgelber Farbe dar. Das Salz ist leichter löslich in heifsem als wie in kaltem Wasser und kann ohne Zersetzung gekocht werden; es enthält 3 Aeq. Krystallwasser, die erst bei einer Temperatur von über 100° vollständig weggehen.

0,5894 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 120° getrocknet 0,029 Grm. HO.

0,5104 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,240 Grm. Silber.

0,5786 Grm. getrocknetes Salz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,4425 Grm. CO_2 und 0,067 Grm. HO.

Nach der Formel:

$2\,AgO,\ C_{16}H_5NO_4,\ 2\,SO_3 + 3$ aq.

	berechnet	gefunden
Ag	47,06	47,02
C	20,91	20,86
H	1,09	1,28
3 Aeq. HO	5,55	5,37.

Zweibasisch-isatinschwefelsaures Ammoniak. — Wenn man Isatin-Schwefelsäure längere Zeit mit überschüssigem Ammoniak kocht, so bildet sich das gelbe Ammoniaksalz; leichter noch erhält man dasselbe durch Zersetzung des zweibasischen Barytsalzes mittelst schwefelsauren Ammoniaks. Die Lösung des Salzes trocknet über Schwefelsäure unter der Luftpumpe zu einer kaum krystallinischen gummiähnlichen gelben Masse ein. Beim Kochen der Lösung geht etwas Ammoniak fort und dieselbe färbt sich roth; ebenso verliert auch das feste Salz beim Trocknen bei 100° Wasser und wie es scheint auch etwas Ammoniak; dabei färbt sich das Salz dunkelbraunroth, kommt theilweise zum Schmelzen und bläht sich auf, wahrscheinlich zur Entstehung neuer Amidverbindungen Veranlassung gebend.

Wir gehen nunmehr zur Beschreibung der freien Isatin-Schwefelsäure über, d. h. der Säure, welche in den einbasischen isatinschwefelsauren Salzen enthalten ist.

Isatin-Schwefelsäure, $C_{16}NH_4O_8$, 2 SO_3HO + 4 aq. — Die freie Säure läfst sich leicht darstellen durch Zersetzung des rothen Barytsalzes mittelst Schwefelsäure, indem man dabei die Reaction durch Erwärmen unterstützt. Man erhält auf diese Weise eine baryt- und schwefelsäurefreie Lösung von orangerother Farbe und sehr saurem Geschmack, welche beim Eindampfen zur Syrupconsistenz zu einer etwas klebrigen, strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Ueber Schwefelsäure unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht, veränderte dieselbe nach und nach ihr Aussehen; in dem Mafse, wie sie austrocknete, wurde die Farbe heller, um endlich eine seidenartig glänzende krystallinische Masse von gelber Farbe zu bilden. Die einmal getrocknete Säure ist an der Luft unveränderlich und zu einem hellgelben Pulver leicht zerreiblich. Die krystallisirte Säure enthält 4 Aeq. Wasser, welches sie beim Trocknen bei 100° leicht verliert.

1,5505 Grm. verloren bei 100° 0,204 Grm. HO; auf die Formel: $C_{16}NH_4O_8$, $2\,SO_3HO + 4$ aq.

	berechnet	gefunden
4 Aeq. HO	13,68	13,15.

Die Isatin-Schwefelsäure hat eine grofse Verwandtschaft zu den Basen und treibt selbst stärkere Mineralsäuren aus ihren Verbindungen aus, indem sie jedes lösliche Salz der Alkalien oder alkalischen Erden zersetzt, unter Krystallisation des entsprechenden einbasisch-isatinschwefelsauren Salzes. Man kann sogar das Kali- oder Natronsalz derselben in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure auflösen und kochen, ohne dafs Zersetzung eintritt, indem beim Erkalten und Stehen das ursprüngliche Salz wieder unverändert herauskrystallisirt.

Salpetersäure übt selbst bei längerem Erhitzen keinerlei zersetzende Wirkung auf die Säure oder deren Salze aus, eben so wenig wie caustische Alkalien, abgesehen von einer Ueberführung in ein Salz der zweibasischen Säure. Königswasser oder ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali zersetzen die Säure in der Wärme, jedoch nur langsam, unter Bildung eines krystallinischen Körpers, den wir nach den damit angestellten Reactionen für Chloranil erkannten, und dem Auftreten des Geruches nach den gechlorten Phenessäuren. Chlor in die wässerige, kalte oder erwärmte, Lösung der Säure geleitet scheint fast keine Veränderung hervorzubringen, obgleich wir den Versuch Tage lang unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes fortgesetzt haben. Ueberzeugt, dafs auf diese Weise die Hervorbringung der mit Schwefelsäure gepaarten Chlor- und Bichlorisatinsäure nicht möglich sei, versuchten wir diese Verbindungen direct aus dem Indigocarmin zu erhalten. Wir oxydirten zu dem Zwecke den Indigocarmin einerseits mit unterchloriger Säure, d. h. einem Gemisch von unterchlorigsaurem Natron und Essig-

säure, andererseits fügten wir zu einer heifsen und concentrirten, stark mit Salzsäure angesäuerten Indigcarminauflösung nach und nach eine klare Lösung von unterchlorigsaurem Natron bis zum Verschwinden der blauen Farbe. In beiden Fällen schied sich nach dem Erkalten ein krystallinisches Pulver aus, welches sich aber bei näherer Prüfung als vollkommen chlorfrei und als nur aus einbasisch-isatinschwefelsaurem Natron bestehend herausstellte.

Die Isatin-Schwefelsäure löst sich in Schwefelsäure ohne Veränderung und kann damit erhitzt werden, ohne dafs Schwärzung eintritt. Seide und Wolle werden durch eine Lösung der Säure orange gefärbt. Die Säure löst sich in Alkohol schwieriger wie in Wasser, ohne jedoch leichter aus der alkoholischen Lösung zu krystallisiren; dieselbe ist unlöslich in Aether, Benzol und verwandten Körpern. Ein Versuch, die Säure zu ätherificiren, führte zu keinem Resultate; die Säure in absolutem Alkohol gelöst und mit trockenem salzsaurem Gase übersättigt schied sich nach einigem Stehen unverändert wieder ab. Trockenes Ammoniakgas in die alkoholische Lösung der Säure geleitet veranlafst eine dunkelrothe Färbung derselben und giebt beim Abdampfen klebrige dunkelbraunrothe Körper, wahrscheinlich aus Amidverbindungen der Isatin-Schwefelsäure bestehend. Jodwasserstoffsäure bewirkt keine Reduction derselben, wohl aber ein Gemisch von Zink mit Salz- oder Schwefelsäure; es erfolgt dadurch eine vollkommene Entfärbung der Säure, an der Luft findet aber bald wieder Oxydation statt, indem die vorher farblose Flüssigkeit sich langsam von oben nach unten wieder orangeroth färbt.

Am Interessantesten ist die reducirende Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Isatin-Schwefelsäure und haben wir dieselbe aus dem Grunde auch ausführlicher untersucht.

Freie Isatin-Schwefelsäure reducirt sich mit Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zu rosenroth gefärbten sauren Flüssigkeiten; jedoch gelang uns auf diese Weise die Isolirung der entstehenden Producte weniger, als wenn wir uns des Schwefelammons bedienten. Eine Lösung der Isatin-Schwefelsäure oder des Ammoniaksalzes derselben mit Schwefelammon versetzt entfärbt sich schon in der Kälte, und im Falle man keinen Ueberschufs des letzteren anwendet, unter sofortiger Abscheidung von Schwefel und dem Verschwinden des Geruchs nach Schwefelwasserstoff; setzt man mehr Schwefelammon zu, so wird der Geruch nach Schwefelwasserstoff in der Kälte bleibend, um erst beim Erwärmen rasch zu verschwinden. Um eine möglichst vollendete Reaction zu erhalten, verfuhren wir folgendermafsen:

Eine ziemlich concentrirte Lösung der Isatin-Schwefelsäure, etwa 1 Theil Säure auf 5 bis 6 Theile Wasser, wurde kalt mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, die Hälfte des Volums der angewandten Säurelösung an Schwefelammon zugefügt und bis zum Sieden erwärmt. Die Lösung färbte sich braun von gelöstem Schwefel und roch stark nach Ammoniak. Wir setzten nun nach und nach so lange Schwefelammon zu der kochenden Lösung, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff ein bleibender wurde. Der gebildete Schwefel bleibt auf diese Weise ganz in Lösung und scheidet sich erst beim Wegtreiben des überschüssigen Ammoniaks durch fortgesetztes Kochen ab. Man kocht so lange als noch eine Spur Ammoniak entweicht und filtrirt dann vom Schwefel ab. Auf diese Weise erhält man eine neutrale blafsroth gefärbte Lösung, welche fast nur aus dem Ammoniaksalz einer neuen Säure besteht, welche wir *Hydrindin-Schwefelsäure* nennen.

Da die Hydrindin-Schwefelsäure in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydirt und in die roth-

gefärbte *Indin-Schwefelsäure* übergeht, welche Reaction sofort eintritt, wenn die letzte schützende Spur Schwefelammon ausgetrieben worden ist, so ist es zweckmäfsig, das Ammoniak bei Abschlufs der Luft in einem Kolben wegzukochen; einmal befreit vom überschüssigen Ammoniak ist wenig Gefahr der Umsetzung mehr vorhanden. Beim Abdampfen der Lösung bis zur Syrupconsistenz erstarrt dieselbe zu einem weifsen, fein krystallinischen Brei. Man rührt denselben mit möglichst wenig eiskaltem Wasser an, bringt ihn auf ein Filter und verdrängt mit geringen Mengen kaltem Wasser die anhängende etwas klebrige Mutterlauge, und erhält so fast reines hydrindin-schwefelsaures Ammoniak als ein schneeweifses, fein krystallinisches Pulver, welches als schwerer Schlamm auf dem Filter zurückbleibt.

Zur Analyse der Hydrindin-Schwefelsäure zogen wir vor, uns des Barytsalzes zu bedienen, welches krystallisirt und bequem rein zu erhalten ist. Man erhält das Barytsalz, indem man eine Lösung des Ammoniaksalzes mit einem Ueberschufs einer Chlorbaryumlösung versetzt, in welcher das neugebildete Barytsalz fast unlöslich ist. Die Lösung erfüllt sich sogleich mit voluminösen Krystallen des Barytsalzes; ist dieselbe verdünnt aber erst nach einiger Zeit, und dann besonders, wenn die Wandungen des Gefäfses mit einem Glasstabe gerieben werden. Dasselbe bildet nach dem Trocknen ein leichtes, aus glänzenden weifsen Schüppchen bestehendes Krystallpulver, welches beim Liegen an der Luft leicht etwas röthlich wird.

Eine qualitative Schwefelbestimmung durch Schmelzen des Barytsalzes mit caustischem Kali, bis die Masse weifs wurde, Lösen, Ansäuern mit Salzsäure und Abfiltriren des einen Aequivalents BaO, SO_3 ergab in der klar filtrirten Lösung noch grofse Mengen Schwefelsäure; es ist also demnach mehr als 1 Aeq. Schwefel in der Verbindung enthalten.

Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet :

1,575 Grm. verloren dabei 0,184 Grm. Wasser.

0,2995 Grm. trockene Substanz hinterliefsen beim Verbrennen 0,123 Grm. BaO, SO_3 = 0,08076 Grm. BaO.

0,290 Grm. trockene Substanz gaben 0,1185 Grm. BaO, SO_3 = 0,07783 Grm. BaO.

0,644 Grm. trockene Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,8048 Grm. CO_2 und 0,129 Grm. HO.

Aus obigen Zahlen berechnet sich für das getrocknete Salz die Formel :

$$BaO,\ C_{16}H_6NO,\ 2\,SO_3,$$

wie sich aus dem Vergleiche der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt :

	berechnet	gefunden	
BaO	27,27	26,96	26,87
C	34,22	34,08	—
H	2,13	2,22	—

Das krystallisirte Salz enthält 4 Aeq. Wasser :

	berechnet	gefunden
Wasser	11,37	11,68.

Die Hydrindin-Schwefelsäure würde demnach durch die Formel :

$$C_{16}H_6NOSO_3,\ SO_3HO$$

auszudrücken sein und eine einbasische Säure darstellen. Man kann die Säure leicht durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst Schwefelsäure erhalten; abgedampft trocknet dieselbe zu einer strahlig-krystallinischen, sehr sauer schmeckenden Masse ein, welche sich an der Luft etwas röthlich färbt. Sie giebt mit den meisten Metalloxyden lösliche Salze, wenigstens entstehen durch die Säure oder die Lösung des Barytsalzes keine Fällungen in den betreffenden Salzauflösungen. Mit salpetersaurem Silber entsteht erst nach Zusatz von Ammoniak ein weifser unkrystallinischer Niederschlag, sich am Lichte und beim Kochen schnell zersetzend. Die Säure ist sehr leichtlöslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol und nicht daraus krystallisirend, unlöslich in Aether.

Am Interessantesten ist die Umwandlung, welche die Hydrindin-Schwefelsäure durch Oxydation erleidet; wie schon oben erwähnt nehmen alkalische Lösungen dieser Säure begierig den Sauerstoff der Luft auf und verwandeln sich in Indin-Schwefelsäure. Die Salze der letztgenannten Säure sind vollkommen unlöslich in fremden Salzauflösungen und scheiden sich aus diesem Grunde beständig in unlöslicher Form aus.

Versetzt man hydrindinschwefelsauren Baryt heifs mit überschüssigem kohlensaurem Kali, filtrirt den kohlensauren Baryt unter Luftabschlufs rasch ab und setzt die wasserklare Lösung in flachen Gefäfsen der Luft aus, so färbt sich die Oberfläche derselben fast momentan schön roth und überzieht sich bald mit dicken krystallinischen Häuten von carminrother Farbe, welche beim Abnehmen oder Umrühren immer wieder auf's Neue erscheinen; und wenn man nur Sorge trägt, die Oberfläche oft zu erneuern, um der Luft freien Zutritt zu verschaffen, so ist in wenigen Stunden die ganze Menge der Hydrindin-Schwefelsäure in *indinschwefelsaures Kali* verwandelt worden. Hydrindinschwefelsaurer Baryt mit verdünntem Ammoniak übergossen und unter häufigem Umrühren der Luft ausgesetzt geht bald in prachtvoll rothgefärbten indinschwefelsauren Baryt über. Es ist nicht einmal erforderlich, dafs die Lösungen der Hydrindin-Schwefelsäure alkalisch seien, sondern in vollkommen neutralen, sogar sauren Lösungen findet schon Oxydation statt, wie die rothe Färbung, welche freie Hydrindin-Schwefelsäure beim Abdampfen annimmt, ja auch schon andeutet. Eine wässerige vollkommen reine und klare Lösung des Barytsalzes röthet sich nach und nach an der Luft, obgleich nur sehr langsam, unter Abscheidung roth gefärbter Flocken; viel rascher geschieht diese Umsetzung, wenn die Lösung beim Zutritt der Luft gekocht wird, wo sie bald anfängt indinschwefelsauren Baryt in Menge abzuscheiden.

Setzt man zu einer alkalischen Lösung der Hydrindin-Schwefelsäure eine solche von Kaliumeisencyanid, so gesteht die ganze Flüssigkeit sofort zu einem carminrothen Brei von indinschwefelsaurem Kali, während gewöhnliches Blutlaugensalz in Lösung bleibt. Ebenso erfolgt auch dieselbe Reaction durch einen vorsichtigen Zusatz von unterchlorigsaurem Natron; das einmal abgeschiedene Salz widersteht dann, vermöge seiner Unlöslichkeit, auch einem Ueberschufs des Oxydationsmittels, setzt man dagegen sofort einen Ueberschufs des letzteren hinzu, so geht die Oxydation im Entstehungsmomente direct weiter, und es entstehen anderweitige, farblose und lösliche Producte. Hydrindinschwefelsaure Salze mit Salpetersäure oder Königswasser erwärmt gehen vollständig in die entsprechenden indinschwefelsauren Salze über, ohne dafs dabei die Bildung einer Nitroverbindung stattfindet; wir haben uns sowohl durch Versuche als Analysen davon positiv überzeugt. Die freie Säure mit einigen Tropfen Salpetersäure erwärmt verwandelt sich ebenfalls in die blutroth gefärbte Indin-Schwefelsäure.

Wir benutzten die eben angeführte Reaction, um gröfsere Mengen der Indin-Schwefelsäure darzustellen, indem wir dazu die einen grofsen Ueberschufs von Chlorbaryum enthaltenden Mutterlaugen des hydrindinschwefelsauren Baryts verwandten. Nach Zusatz von Salpetersäure wurden dieselben kochend eingedampft; die Lösung färbte sich dabei anfangs schwach rothgelb, bei einem gewissen Concentrationsgrade wurde dieselbe fast plötzlich schwarzroth und in demselben Momente fand eine vollkommene Abscheidung des neuen Barytsalzes als dunkelrothes voluminöses krystallinisches Pulver statt, während durch die plötzlich freiwerdende latente Wärme die Masse von selbst in heftiges Sieden und Stofsen gerieth, so dafs geräumige Gefäfse erforderlich sind, um die Operation auf diese Weise ohne Verlust auszuführen.

Wir waren im Falle, dieselbe mehreremale mit gröfseren Mengen hydrindinschwefelsaurem Baryt wiederholen zu müssen, und modificirten dieselbe auf die Weise, dafs wir die Lösung nach Zusatz von etwa 5 bis 10 Volumprocenten Salpetersäure auf dem Wasserbade eindampften und von Zeit zu Zeit kleinere Quantitäten auf einem Uhrglase versuchten, um den Punkt zu erkennen, bei dem die Reaction bald erfolgen mufste, was bei einiger Uebung nicht schwer war. Wir nahmen die Schale sodann vom Wasserbad und setzten eine kleine Menge des schon fertig gebildeten Salzes hinzu, um die Reaction einzuleiten, welche dann auch sehr bald vollkommen und ruhig erfolgte. Die Flüssigkeit erstarrte dabei zu einem fast schwarzrothen seideglänzenden dicken Brei, blasig aufgetrieben von sich langsam entwickelnder salpetriger Säure. Nach dem vollständigen Erkalten filtrirt man den indinschwefelsauren Baryt ab und entfernt die Mutterlauge durch Waschen mit kaltem Wasser. Es bilden sich bei dieser Operation noch kleine Mengen anderer Zersetzungsproducte, die in der sauren Flüssigkeit gelöst bleiben und dieselbe braungelb färben.

Indinschwefelsaurer Baryt, $BaO, C_{16}H_5NO_2, 2SO_3 + 2$ aq. — Man erhält dieses Salz in zwei ganz von einander abweichenden Formen, je nach der Bereitung desselben. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man dasselbe von dunkelrothbrauner Farbe, ähnlich derjenigen des Bleisuperoxyds, als ein aus vielen feinen Nadeln bestehendes leichtes Pulver. Eine ganz andere Farbe zeigt dieses Salz, wenn man es durch Oxydation der alkalisch gemachten Lösung des hydrindinschwefelsauren Baryts darstellt. Wie oben erwähnt verwandelt sich letzterer mit verdünntem Ammoniak übergossen an der Luft nach und nach in einen sehr voluminösen krystallinischen Niederschlag. Nach 12 Stunden ist die Umsetzung in flachen Schalen in der Regel vollendet; man

setzt dann Essigsäure hinzu, um eine kleine Menge kohlensauren Baryt aufzulösen, welche sich gebildet hat; das neue Barytsalz ist darin unlöslich, man filtrirt und süfst mit wenigem Wasser aus. Nach dem Trocknen stellt sich das Salz als ein prächtiges und fein krystallinisches Pulver von einer schönen und feurigen Carminfarbe dar. Das Salz ist unlöslich in barythaltigen Lösungen, ziemlich löslich in reinem Wasser, aus der wässerigen Lösung scheidet es sich nach Zusatz von Chlorbaryum in grofsen zusammenhängenden Flocken sofort wieder aus; dieselben sind aber von viel hellerer Farbe, die wässerige Lösung ist hellroth gefärbt. Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol, ebenso in kalter Salzsäure, Essigsäure und Salpetersäure, welche das Salz nur beim Erwärmen, aber schwierig lösen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat läfst sich mehr als ein Aequivalent Schwefel auf ein Aequivalent Baryt nachweisen. Wir haben Analysen sowohl von dem dunkelbraunen, als von dem rothen Barytsalz gemacht und die Zusammensetzung vollkommen übereinstimmend gefunden. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet:

0,410 Grm. trockene Substanz gaben 0,1639 Grm. BaO, SO_3 = 0,1077 Grm. BaO.

0,313 Grm. trockene Substanz gaben 0,1275 Grm. BaO, SO_3 = 0,0837 Grm. BaO.

0,4132 Grm. trockene Substanz gaben 0,1662 Grm. BaO, SO_3 = 0,1091 Grm. BaO.

0,343 Grm. trockene Substanz gaben 0,1388 Grm. BaO, SO_3 = 0,09106 Grm. BaO.

0,5442 Grm. trockene Substanz gaben bei der Verbrennung 0,6713 Grm. CO_2 und 0,099 Grm. HO.

0,622 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° getrocknet 0,0402 Grm. Wasser.

0,6895 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° getrocknet 0,0445 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das bei 100° getrocknete Salz die Formel :

$$BaO,\ C_{16}H_5NO_2,\ 2\,SO_3$$

	berechnet	gefunden			
BaO	26,60	26,27	26,74	26,4	26,54
C	33,39	33,64	—	—	—
H	1,74	2,02	—	—	—

Für das krystallisirte Salz :

$$BaO,\ C_{16}H_5NO_2,\ 2\,SO_3 + 2\ aq.$$

	berechnet	gefunden	
2 HO	5,89	6,46	6,45.

Indinschwefelsaures Kali, $KO,\ C_{16}H_5NO_2,\ 2\,SO_3 + 5\ aq.$ — Man kann dieses Salz leicht auf verschiedene Weise erhalten und zeigt es in der Färbung ein ähnliches Verhalten, wie das Barytsalz. Durch Oxydation der hydrindinschwefelsauren Kalilösung an der Luft oder durch rothes Blutlaugensalz erhält man es als einen carminrothen voluminösen Niederschlag, vollkommen unlöslich in kalihaltigen Lösungen. Versetzt man dagegen eine heifse Lösung der Indin-Schwefelsäure mit einem Ueberschufs irgend eines Kalisalzes, Chlorkalium z. B., so krystallisirt das Salz beim Erkalten in fast metallisch glänzenden verfilzten Nadeln von tief dunkelrother Farbe, welche so voluminös sind, dafs sie die ganze Flüssigkeit erfüllen. Trocken bildet das Salz eine leichte Masse, zu einem Pulver zerreiblich, welches in Farbe der zerriebenen Cochenille vollkommen ähnlich ist. Das Salz löst sich in etwa 8 bis 10 Theilen Wasser mit blutrother Farbe.

0,2135 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,0715 Grm. KO,SO_3 = 0,0386 Grm. KO.

0,213 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,072 Grm. KO,SO_3 = 0,0388 Grm. KO.

1,2950 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° getrocknet 0,1845 Grm. HO.

1,227 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° getrocknet 0,176 Grm. HO.

Hieraus berechnet sich für das trockene Kalisalz die Formel :

$$KO,\ C_{16}H_5NO_2,\ 2\ SO_3$$

	berechnet	gefunden	
KO	18,21	18,09	18,21.

Für das krystallisirte Salz :

$$KO,\ C_{16}H_5NO_2,\ 2\ SO_3 + 5\ aq.$$

	berechnet	gefunden	
HO	14,85	14,24	14,34.

Indinschwefelsaures Silber, $AgO,\ C_{16}H_5NO_2,\ 2\ SO_3$. — Man erhält dieses Salz am besten durch Vermischen einer Lösung der freien Indin-Schwefelsäure mit überschüssigem salpetersaurem Silber, denn dieses Salz theilt mit allen anderen indinschwefelsauren Salzen die Eigenschaft, in Salzauflösungen unlöslich zu sein. Es scheidet sich in kleinen braunrothen und voluminösen Nadeln ab. Wir stellten diese Verbindung zuerst aus dem Kalisalze dar, durch die Analyse ergab sich aber bald, dafs wir es nur mit einem Gemisch von Silber- und Kalisalz zu thun hatten; durch die Unlöslichkeit der indinschwefelsauren Salze in jeder Salzauflösung ist die Darstellung derselben durch doppelte Zersetzung wohl unmöglich. Das bei 100° getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen :

0,4346 Grm. trockene Substanz gaben 0,1892 Grm. AgCl = 0,1425 Grm. Ag.

0,547 Grm. trockene Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,589 Grm. CO_2 und 0,0781 Grm. HO.

Aus diesen Werthen ergiebt sich für das Silbersalz folgende Zusammensetzung :

$$AgO,\ C_{16}H_5NO_2,\ 2\ SO_3.$$

	berechnet	gefunden
Ag	33,02	32,76
C	29,36	29,36
H	1,53	1,58.

Die Indin-Schwefelsäure läfst sich aus dem Barytsalze durch Zersetzung desselben mit Schwefelsäure darstellen, und zwar erfolgt dieselbe bei der rothen Modification viel leichter, als bei der braunen; bei letzterer mufs man anhaltend mit Schwefelsäure kochen, um eine vollkommene Zersetzung zu Wege zu bringen. Man erhält die Säure als eine tief dunkelrothe Flüssigkeit von stark färbender Kraft; die Farbe ist ähnlich derjenigen des Schwefelcyaneisens. Beim Abdampfen erhält man einen Syrup, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt; die Säure ist schwerlöslich in Alkohol, Aether fällt die alkoholische Lösung in rothen Flocken. Die wässerige Lösung färbt Wolle und Seide scharlachroth.

Die Säure scheint fast mit allen Metalloxyden lösliche Salze zu bilden; dieselben entstehen leicht, wenn man die Säure mit der betreffenden Metalloxydlösung im Ueberschufs mischt. Das Kupfer-, Blei-, Kalk- und Ammoniaksalz krystallisiren in feinen braunrothen wolligen Nadeln; letzteres entsteht durch Vermischen mit einer Salmiaklösung und hat grofse Aehnlichkeit mit dem Kalisalze. Beim trockenen Erhitzen der Salze sublimirt eine schönrothe krystallinische Substanz, unter Verbreitung eines characteristischen Geruchs, ähnlich demjenigen des sublimirenden Indigoblau's.

Versetzt man Indin-Schwefelsäure mit caustischer Kali- oder Natronlösung im Ueberschufs, so entsteht Anfangs eine violettrothe Farbe, welche beim Erwärmen sofort, aber auch schon in der Kälte nach einigem Stehen verschwindet, um blafsröthlich, fast farblos zu werden. In einer ähnlichen Weise verhält sich auch das Barytsalz; mit überschüssigem Barytwasser gekocht löst es sich mit blafsröthlicher Farbe auf. Setzt man nun zu einer dieser entfärbten Lösungen irgend eine stärkere Säure, z. B. Salzsäure, so färbt sich dieselbe sofort gelb; erwärmt man zum Sieden, so tritt auf einmal die dunkelrothe Färbung der Indin-Schwefelsäure

wieder ein und fast momentan beginnt auch die Abscheidung des Kali- oder Barytalzes. Wir haben es hier unzweifelhaft mit derselben interessanten Umwandlung zu thun, durch welche Isatin in Isatinsäure, einbasische Isatinschwefelsäure in die zweibasische Säure verwandelt wird, indem die Indin-Schwefelsäure, angeregt durch einen Ueberschufs von Base, Wasser aufnimmt und sich in eine andere Säure verwandelt. Es gelang uns nicht, die neue Säure oder deren Salze in krystallinischer Form zu erhalten; dieselben trocknen zu einer gelblich gefärbten Masse ein. Alle Säuren färbten dieselbe *lebhaft gelb*, beim Erhitzen in Indin-Schwefelsäure übergehend; Essigsäure ist eben so wenig wie bei der Isatin-Schwefelsäure im Stande, die Ueberführung zu bewirken. Alkohol fällt die Lösung des Barytsalzes in strohgelben sehr voluminösen Flocken, welche zu einer hellbräunlichen hornartigen Masse eintrocknen. Da die Zusammensetzung des Körpers, welchen Laurent Flavindin nennt, einer Verbindung von Indin mit einem Aequivalent Wasser entspricht, so lassen wir dahingestellt sein, ob die eben erwähnte Säure nicht eine gepaarte Verbindung dieses Körpers mit Schwefelsäure, also *Flavindin-Schwefelsäure* sei.

Durch Reduction mit Schwefelwasserstoff entsteht aus der Indin-Schwefelsäure wiederum Hydrindin-Schwefelsäure, und nichts ist leichter, als durch Oxydation oder Reduction die eine dieser Säuren in die andere zu verwandeln. Behandelt man eine heifse Lösung der Indin-Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff, so findet sehr langsam, unter Abscheidung von Schwefel, eine Entfärbung statt; fast augenblicklich erfolgt die Einwirkung, wenn man eine ammoniakalische Lösung der Säure mit Schwefelwasserstoff behandelt, oder Schwefelammon zu derselben setzt; nach dem Wegkochen des Ammoniaks und Abfiltriren des Schwefels erhält man eine farblose Lösung des hydrindinschwefelsauren Ammoniaks,

welche nach Zusatz von Chlorbaryum eine reichliche Krystallisation von hydrindinschwefelsaurem Baryt liefert. Zink bewirkt ebenfalls in der angesäuerten Lösung der Indin-Schwefelsäure Entfärbung und Reduction, obgleich langsam. Indin-Schwefelsäure und zwei Aequivalent Schwefelwasserstoff geben Hydrindin-Schwefelsäure, zwei Aeq. Schwefel und Wasser :

$C_{16}H_5NO_2SO_3$, $SO_3HO + 2\,SH = C_{16}H_6NOSO_3$, $SO_3HO + 2\,S + HO$.

Nimmt man an, dafs, nach Analogie des Indigoblau's und Isatins, bei der Verbindung derselben mit Schwefelsäure ein Aequivalent Wasser austritt, und nehmen wir die Formel Laurent's für Flavindin $C_{16}H_6NO_3$ als richtig an, so müfste unsere neue Säure eigentlich als Flavindin-Schwefelsäure betrachtet werden : $C_{16}H_6NO_3 + 2\,SO_3 = C_{16}H_5NO_2$, $2\,SO_3 + HO$. Die physischen Eigenschaften, die Färbung vor allem, hat dagegen eine solche Uebereinstimmung mit dem Indin, dafs wir sie nur als eine Verbindung dieses Körpers mit Schwefelsäure ansehen können, trotzdem dafs in diesem Falle die Säure 1 Aeq. HO zu viel enthalten würde oder aus Indin $+ 2\,SO_3$ ohne Wasseraustritt entstände. Die Indin-Schwefelsäure unterscheidet sich von der Indigblau-Schwefelsäure nur durch 1 Aeq. Wasser, was die erstere mehr enthält :

Indigblau-Schwefelsäure $= C_{16}H_4NO$, SO_3, SO_3HO
Indin-Schwefelsäure $= C_{16}H_5NO_2$, SO_3, SO_3HO.

Wir betrachten den Zusammenhang der Hydrindin- und Indin-Schwefelsäure in ähnlicher Weise, wie denjenigen des weifsen und blauen Indigo's, nämlich die erstere als eine Wasserstoffverbindung der letzteren, und haben demgemäfs den Namen derselben von der Indin-Schwefelsäure abzuleiten gesucht, ohne Rücksicht auf das Hydrindin Laurent's, welches nur eine Wasseraufnahme des Indins bedingt. Laurent giebt dem Indin die Formel : $C_{32}H_{10}N_2O_4$, welche jedenfalls halbirt werden mufs, wenn man nicht annehmen will,

dafs sich 4 Aeq. SO_3 mit 1 Aeq. Indin verbinden, um 2 Aeq. Indin-Schwefelsäure zu bilden. Möglicherweise giebt sogar ein genaueres Studium der Indin-Schwefelsäure und ihrer Derivate den Schlüssel zur besseren Erkenntnifs der direct aus dem Isatyd entstehenden Verbindungen, welche bei weitem noch nicht hinreichend aufgeklärt sind.

Wir können die Indin-Schwefelsäure nicht verlassen, ohne noch der dicken syrupartigen Mutterlauge zu erwähnen, welche vom rohen hydrindinschwefelsauren Ammoniak abfiltrirt wurde. Dieselbe enthält andere Körper, welche aber den Reactionen nach im Zusammenhang mit der Indin-Schwefelsäure stehen. Kocht man die Mutterlauge mit kohlensaurem Baryt, bis alles Ammoniak als kohlensaures Ammoniak verjagt worden ist, und überläfst die stark eingedampfte bräunlich gefärbte Lösung sich selbst, so krystallisirt aus derselben nach einiger Zeit ein Barytsalz in harten weifsen Krusten. Dasselbe ist in alkalischer Lösung an der Luft unveränderlich, wodurch es sich vom hydrindinschwefelsauren Baryt unterscheidet, giebt aber mit Salpetersäure stark eingedampft eine ähnliche Reaction, wie letzterer, obgleich viel träger und langsamer; es scheidet sich dabei ein Barytsalz als gelatinöse rothbraune Masse ab, welche Aehnlichkeit mit indinschwefelsaurem Baryt hat, uns aber nicht als identisch mit demselben erschien. Beim Trocknen bei 120° verlor das Salz 15,73 pC. HO und nach zwei übereinstimmenden Analysen des bei 120° getrockneten Salzes wurden 21,4 bis 21,5 pC. Baryt, also 1 Aeq. BaO auf 6,2 Aeq. HO erhalten. Es berechnet sich hieraus ein Atomgewicht, welches bedeutend höher ist, als dasjenige der bisher untersuchten Säuren; Mangel an Substanz verhinderte uns, die Untersuchung dieser Verbindung zu vollenden.

Bei den ersten Darstellungen des indinschwefelsauren Baryts benutzten wir die Mutterlaugen des hydrindinschwefel-

sauren Baryts, welche jedenfalls oben angedeutete Verbindungen enthielten; wir oxydirten dieselbe mit Salpetersäure und erhielten rothe Niederschläge von durchaus wechselndem Barytgehalt. Bei den Analysen der getrockneten Verbindungen wurden 26,57 pC.; 27,51 pC.; 38,99 pC. und 46,55 pC. Baryt erhalten. Diese Barytsalze wurden gemeinsam mit Schwefelsäure zersetzt und Kalisalz daraus bereitet; letzteres gab bei zwei Verbrennungen, einmal 38,67 pC. C und 1,88 pC. H, das anderemal 39,13 pC. C und 1,91 pC. H, also ein relatives Aequivalentverhältnifs von Kohlenstoff zum Wasserstoff wie 16 : $4^1/_2$, während dasjenige des Kalks zum Kohlenstoff 1 : 16,7 betrug; ein Beweis, dafs sich noch andere rothe Körper bildeten, welche die Indin-Schwefelsäure verunreinigen und begleiten können. Wir erhielten erst constante und reine Verbindungen der letzteren, als wir uns zur Darstellung derselben des reinen und krystallisirten hydrindinschwefelsauren Baryts bedienten.

Wir haben schliefslich noch einer dritten Säure zu erwähnen, welche dem Reductionsprocefs der Isatin-Schwefelsäure mit Schwefelammon ihr Entstehen verdankt. Wir erhielten dieselbe vor der Auffindung der beiden vorhergehenden Säuren und haben dieselbe mehreremale auf folgende Weise dargestellt: Isatin-Schwefelsäure wurde mit überschüssigem Schwefelammon kochend reducirt und der Schwefel abfiltrirt; statt nun wie bei der Bereitung der Hydrindin-Schwefelsäure zum Syrup abzudampfen, wurde sofort ein Ueberschufs von caustischem Baryt zugesetzt und durch Kochen alles Ammoniak vertrieben, durch Kohlensäure der Ueberschufs des Baryts entfernt und die klare gelbliche Lösung stark eingedampft. Rasch eingetrocknet bildete dieselbe eine spröde glänzende und gummiartige Masse; blieb die concentrirte Lösung dagegen mehrere Tage sich selbst überlassen stehen, so krystallisirte dieselbe in weifsen, dem

Gefäfse fest anhaftenden Krusten. Dieselben wurden durch Umkrystallisiren in harten, klaren, farblosen und äufserst glänzenden Krystallen erhalten und bildeten so das Barytsalz einer neuen Säure, welche wir vorläufig *Leucindin-Schwefelsäure* nennen wollen.

Beim Trocknen des Salzes in höherer Temperatur findet unter Wasserverlust eine Zersetzung desselben statt; dasselbe färbt sich dabei roth und bei einer Temperatur von 180 bis 200° fast schwarzroth; übergiefst man dasselbe mit Wasser, so bleibt ein dunkelrothbraunes Pulver ungelöst zurück, welches indinschwefelsaurer Baryt zu sein scheint, während die abfiltrirte farblose Lösung wiederum ein weifses Barytsalz krystallinisch abscheidet.

Im Wasserbade getrocknet verliert das Salz 11,7 pC. und bei einer Temperatur von 110 bis 120° 14,3 pC. Wasser, bei welcher Temperatur jedoch die eintretende rothe Farbe eine beginnende Zersetzung anzeigte. Da das Salz bei höherer Temperatur nicht gut von constanter Zusammensetzung erhalten werden konnte, so zogen wir vor, die Analysen mit dem lufttrockenen krystallisirten Salze vorzunehmen:

0,593 Grm. Substanz gaben 0,2005 Grm. BaO, SO_3= 0,1316 Grm. BaO.

0,634 „ „ „ 0,2135 „ „ „ 0,1402 „ „

0,7089 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,7245 Grm. CO_2 und 0,2365 Grm. HO.

0,6133 Grm. Substanz gaben 0,6335 Grm. CO_2 und 0,2207 Grm. HO.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:

$$BaO,\ C_{16}H_{13}NO_8,\ 2\,SO_3$$

	berechnet	gefunden	
BaO	22,27	22,19	22,09
C	27,94	27,87	28,15
H	3,78	3,71	3,99.

Bei 100° getrocknet verlor das Salz 11,65 pC. HO, bei 120° 14,3 pC. HO. — Wir nehmen in dem Salze 5 Aeq.

Wasser an; 4 Aeq. Wasser würden 10,7 pC. und 6 Aeq. Wasser 15,3 pC. HO ausmachen.

	berechnet	gefunden
5 Aeq. HO	13,1	(11,65 bis 14,3)
	Im Mittel	12,97 pC.

Es ist dieses eine Annahme, welche den Beobachtungen am nächsten liegt.

Der leucindinschwefelsaure Baryt wäre demnach durch die Formel :

$$BaO,\ C_{16}H_8NO_8,\ 2\,SO_3 + 5\,aq.$$

auszudrücken und die Säure selbst hätte demnach die Zusammensetzung der Hydrindin-Schwefelsäure + 2 Aeq. Wasser. Durch Zersetzen des Barytsalzes mit Schwefelsäure erhält man die neue Säure als eine farblose Flüssigkeit, zu einer weifsen krystallinischen Masse eintrocknend. Dieselbe ist schwerlöslich in Alkohol, sehr leichtlöslich in Wasser und von stark saurem Geschmack. Von der Hydrindin-Schwefelsäure unterscheidet sich diese Säure dadurch, dafs ihre alkalischen Lösungen weder durch den Sauerstoff der Luft, noch durch Oxydationsmittel roth werden und in Indin-Schwefelsäure übergehen. Salpetersaures Silber giebt mit dem Barytsalze keine Fällung; nach Zusatz von Ammoniak entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, der beim Erwärmen schnell braun wird. Essigsaures Blei giebt keinen Niederschlag. Mit Salzsäure oder Salpetersäure gekocht färbt sich die Lösung des Barytsalzes gelblich und erst beim vollständigen Eintrocknen der Lösung findet eine Reaction statt, wodurch indinschwefelsaurer Baryt entsteht. Mit Kalilauge erwärmt entsteht keine Veränderung.

Untersuchung über das Cyansulfid;

von *F. Linnemann.*

Die Sulfocyansäure wird von der Typentheorie dem Typus Wasser zugerechnet. Man stellt sie dar durch die Formel: $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$, welche anzeigt, dafs dieser Körper Schwefelwasserstoff sei, in dem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Cyan ersetzt ist.

Es sind bis jetzt keine Versuche veröffentlicht, welche bezwecken, auch das zweite Atom Wasserstoff durch dasselbe Radical zu ersetzen und so das Anhydrid der Sulfocyansäure darzustellen. Und doch ist diese Substitution leicht auszuführen durch dieselbe allgemeine Methode, welche gewöhnlich angewendet wird, wasserfreie Säuren darzustellen, nämlich durch Einwirkung des Chlorids, Bromids oder Jodids des Säureradicales auf ein Salz der Säure selbst.

Ich habe mich mit Vortheil des Jodcyans*) und Sulfocyansilbers bedient; die glatte Reaction, wobei nur Jodsilber und Cyansulfid gebildet wird, geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit vor sich, nur ist es nothwendig, dafs man Jodcyan und Sulfocyansilber im Zustand der Trockenheit möglichst innig mische.

Da eine mechanische Mischung der beiden festen Körper unmöglich ist, mufs man eine ätherische Jodcyanlösung mit der entsprechenden Menge Silbersalz unter fortwährendem

*) Jodcyan läfst sich leicht in gröfseren Mengen darstellen, wenn man zu trocknem, fein geriebenem Cyanquecksilber die doppelte Gewichtsmenge in Aether gelösten Jods giebt. Unter starkem Erhitzen ist die Umsetzung fast sogleich beendigt. Man verdampft die ätherische Jodcyanlösung und das so erhaltene Jodcyan kann durch nochmaliges Lösen und Verdampfen von etwas Jodquecksilber befreit werden, welches ihm in geringer Menge von dieser ersten Operation beigemengt ist.

Umrühren auf einem warmen Sandbade verdunsten und namentlich so lange das Gemenge noch breiig ist heftig zusammenreiben; man erhält so ein feines, gleichmäfsiges, etwas zusammenklumpendes Pulver, welches in kleine verschlossene Gläschen vertheilt sich drei oder vier Stunden selbst überlassen bleibt.

Um das entstandene Cyansulfid vom beigemengten Jodsilber zu trennen, kann man es entweder sublimiren und so ein Viertel, oder mit siedendem Schwefelkohlenstoff ausziehen und so zwei Drittel der gebildeten Menge erhalten. Bei Befolgung des letzteren Weges wird die durch einen warm gehaltenen Trichter rasch filtrirte siedende Lösung durch Verdunstung oder besser durch Kaltstellen einige Grade unter Null gebracht, die Mutterlauge von den Krystallen abgegossen und das Product über Schwefelsäure im Vacuum vollständig von Schwefelkohlenstoff befreit.

Das so dargestellte Cyansulfid ist völlig rein, ohne Beimengung von Jod oder Silber. Seine Analyse ergab folgende Resultate :

I. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt : 0,1035 Grm. mit NO_5 im geschlossenen Rohre bei 150° oxydirt gaben 0,2873 Grm. BaO, SO_3.

0,1191 Grm. gaben 0,63 Grm. $PtCl_2$, NH_4Cl.

0,349 Grm. gaben 0,3643 Grm. CO_2.

II. Sublimirt : 0,1873 Grm. gaben 0,518 Grm. BaO, SO_3.

0,2762 Grm. gaben 1,4597 Grm. $PtCl_2$, NH_4Cl.

III. Aus einer verdunsteten Aetherlösung : 0,0997 Grm. gaben 0,2759 Grm. BaO, SO_3.

Woraus sich ergiebt :

	Gefunden			Berechnet : Cy_2S	
	I.	II.	III.		
C	28,47	—	—	C_2	28,57
N	33,17	33,29	—	N_2	33,33
S	38,09	37,96	37,97	S_2	38,10.

Das Cyansulfid oder Sulfocyansäureanhydrid stellt wasserklare rhombische Tafeln oder längere dünne Blättchen dar, welche einen starken, dem Jodcyan ähnlichen Geruch besitzen und sich an der Luft langsam, aber vollständig verflüchtigen. Eine Temperatur von 30 bis 40° genügt, um es in kleinen, das Licht stark brechenden dünnen Blättchen zu sublimiren. Diese rhombischen Täfelchen sind oft von zwei Seiten abgestumpft oder viere an einer solchen Ecke zu einem Kreuze verwachsen. Auf 60° erhitzt schmilzt es zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten von Neuem zu einer weifsen, schönkrystallinischen Masse erstarrt. Längere Zeit auf seinem Schmelzpunkt erhalten oder darüber erhitzt zersetzt es sich rasch, zumal unter Einflufs der Feuchtigkeit der Luft, indem eine gelbe Materie entsteht. In einer Flamme entzündet verbrennt es mit Cyanfärbung ohne Rückstand.

Das Cyansulfid ist schwerer als Schwefelkohlenstoff; es wird von Aether, Alkohol und Wasser gelöst und krystallisirt aus den heifs übersättigten Lösungen beim Erkalten leicht und oft sehr schön.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Zersetzung, welche beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser sogleich stattfindet. Salpetersäure und Salzsäure zerstören es schon in der Kälte sehr leicht. Aus Jodkalium scheidet es Jod aus, aus wässerigem Cyankalium entwickelt es Blausäure, weder Jod noch Jodcyan verändern es in irgend einer Weise. Mit schmelzendem Kalihydrat entwickelt es unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelkalium und Schwefelcyankalium Ammoniakgas, ohne dafs Cyankalium entsteht. Kalium greift es unter starker Wärmeentwickelung lebhaft an, indem Cyankalium und sulfocyansaures Kalium entsteht.

Alkoholische Kalilösung veranlafst die Bildung von cyansaurem und sulfocyansaurem Kalium; die Zersetzung findet nach folgender typischen Gleichung statt :

$$\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\Big\}S + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\Big\}S.$$

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, des Schwefelkaliums und des freiwerdenden Wasserstoffs auf Cyansulfid bietet defshalb ein besonderes Interesse dar, weil die Zersetzungsproducte des Cyansulfids in diesen drei Fällen dieselben sind, nämlich Blausäure und Sulfocyansäure. Der Schwefel des Schwefelwasserstoffs oder Schwefelkaliums tritt nicht mit in die Umsetzung ein, sondern wird in Freiheit gesetzt.

Zur näheren Feststellung dieser Reactionen wurden folgende Bestimmungen ausgeführt :

1) 0,31 Grm. Cy_2S wurden in Wasser gelöst und mit Essigsäure und Zink behandelt; man erhielt 0,70 Grm. eines Gemenges von CyAg + CyAgS, welches 15,4 pC. Schwefel enthielt.
2) 0,47 Grm. Cy_2S wurden in wässeriger Lösung mit H_2S behandelt; man erhielt 0,13 Grm. eines Gemenges von CyAg + CyAgS, welches 16,01 pC. Schwefel enthielt. Die Menge des ausgeschiedenen Schwefels betrug 0,17 Grm. (Getrocknetes H_2S giebt mit trockenem Cy_2S unter starker Erhitzung dieselben Producte.)
3) 0,53 Grm. Cy_2S wurden mit einer äquivalenten Menge alkoholischer K_2S-Lösung zersetzt; die Lösung enthielt nur Cyankalium und sulfocyansaures Kalium; die Menge des niedergefallenen Schwefels betrug 0,19 Grm.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dafs sich die Umsetzungen gleicher Molecüle dieser Körper mit einem Molecul Cyansulfid durch folgende analoge Gleichungen ausdrücken lassen :

1) $Cy_2S + H_2 = CyH + CyH, S.$
2) $Cy_2S + H_2S = CyH + CyH, S + S.$
3) $Cy_2S + K_2S = CyH + CyK, S + S.$

Man hätte erwarten sollen, dafs das Schwefelkalium in demselben Sinne einwirke, wie das Kalihydrat, und dafs nur Sulfocyankalium entstehe, nach der typischen Gleichung :

$$\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\Big\}S + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\}S = \begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\Big\}S + \begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\Big\}S.$$

Statt dessen eliminirt Schwefelwasserstoff oder Schwefelkalium seinen Schwefel und wirkt genau wie der freiwerdende Wasserstoff und Kalium.

Analog dem Schwefelwasserstoff addirt sich ein Molecul Cyansulfid direct zu zwei Moleculen Ammoniak unter Bildung eines Ammoniumsulfids. Man hat :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S \text{ giebt } \left.\begin{matrix}NH_3, H\\NH_3, H\end{matrix}\right\}S \text{ und } \left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S \text{ giebt } \left.\begin{matrix}NH_3, Cy\\NH_3, Cy\end{matrix}\right\}S.$$

Man erhält dieses Cyanammoniumsulfid als ein in Aether unlösliches krystallinisches Pulver beim Einleiten von sorgfältigst getrocknetem Ammoniakgas in eine ätherische Lösung des Cyansulfids. Es löst sich in reichlicher Menge in absolutem Alkohol, aus welcher Lösung es durch ein zehnfaches Volum Aether von Neuem krystallinisch gefällt wird; es zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliefst. Seine alkoholische Lösung krystallisirt über Schwefelsäure in grofskrystallinischen Krusten. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 94°. Trocken mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien zusammengerieben entwickelt es reichlich Ammoniak; seine wässerige Lösung enthält alsbald Sulfocyanammonium und wahrscheinlich Cyanamid. Schwefelwasserstoff verändert es nicht.

Ganz rein konnte dieser Körper jedoch nicht erhalten werden, da neben ihm gleichzeitig die Bildung einer geringen Menge von Cyanamid beobachtet wurde, welches die ätherische Lösung enthielt; das gleichzeitig in Folge dieser nebenher laufenden Reaction gebildete Sulfocyanammonium mufs also das Cyanammoniumsulfid verunreinigen, da es wie dieses unlöslich in Aether ist. Es konnte auch nicht davon getrennt werden.

Hier die unmittelbaren analytischen Resultate des in Aether unlöslichen Productes :

I. Aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällt (fast ganz rein) :
0,1224 Grm. gaben 0,2589 Grm. BaO, SO_3.
0,2709 Grm. gaben 0,2027 Grm. CO_2 und 0,1339 Grm. HO.

II. Directes Product : 0,1302 Grm. gaben 0,2860 Grm. BaO, SO_3.
0,202 Grm. gaben 0,4462 Grm. BaO, SO_3.
0,1719 Grm. gaben 0,121 Grm. CO_2 und 0,0932 Grm. HO.
0,2028 Grm. gaben 75 CC. Stickstoff bei 14°,5 und 769^{mm}.
0,1462 Grm. entwickelten beim Kochen mit Kali 0,04453 NH_3.

Woraus man herleitet :

	I.	II.	III.	berechnet auf $Cy_2(NH_3)_2S$	
C	20,40	19,98	—	C_2	20,34
N	—	43,88	—	N_4	47,45
H	5,49	6,12	—	H_6	5,09
S	29,04	30,14	30,30	S	27,11.

Stellt man bei Betrachtung der gefundenen und berechneten Werthe einen Vergleich zwischen der procentischen Zusammensetzung des Cyanammoniumsulfids und des Sulfocyanammoniums an, so kann man für die Abweichung namentlich bei der offenbar unreineren Substanz II nicht verfehlen, die natürliche Ursache in einer Beimengung von letzterem zu finden.

$Cy_2(NH_3)_2S$		$CyNH_4S$	
C_2	20,34	C	19,35
N_4	47,45	N_2	22,56
H_6	5,09	H_4	7,46
S	27,11	S	51,61.

Die im Eingange beschriebene Reaction des Jodcyans auf Sulfocyansilber ist nicht die einzige, bei der Cyansulfid gebildet wird, sie eignet sich jedoch am besten zur Darstellung. Hier seien noch einige andere Reactionen erwähnt, wie Jd_2S auf CyAg, oder Cl_2S auf CyHg und JdCy auf Ag_2S. Wenn die erstere Reaction mit derjenigen des Chloracetyls auf essigsaures Kalium zu vergleichen ist, so sind letztere mit der Einwirkung von Salzsäure oder Chloracetyl auf Schwefelsilber zusammenzustellen. Man hat :

$$(Cl, C_2H_3O)_2 + \begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big|S = 2\,ClAg \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big|S.$$

Und :

$$(JCy)_2 + \begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big|S = 2\,JAg \quad \text{und} \quad \begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\Big|S.$$

Weiter oben habe ich der Löslichkeit des Cyansulfids in Wasser erwähnt; hier mufs ich nun hinzufügen, dafs sich diese Lösung sehr rasch zersetzt. Selbst die Feuchtigkeit der Luft genügt, trockenes Cyansulfid, sei es für sich aufbewahrt, oder in Schwefelkohlenstoff gelöst, in ähnlicher Weise umzuwandeln.

Bei dieser Zersetzung entsteht stets ein gelbes oder orangeroth gefärbtes Pulver, dessen Aehnlichkeit mit dem Pseudoschwefelcyan mich zu einer vergleichenden Untersuchung beider veranlafst hat.

Das Pseudoschwefelcyan wird von der Mehrzahl der Chemiker nach Laurent und Gerhardt als Persulfocyansäure angesehen, in der 1 Atom Wasserstoff durch Cyan ersetzt sei, und für welche Ansicht alle Analysen am meisten sprechen, zumal Laurent's Analyse, welcher zuerst zeigte, dafs das rohe Pseudoschwefelcyan Persulfocyansäure enthalten könne, und ein Product analysirte, welches davon frei war. Dafs dieses rohe Pseudoschwefelcyan ein Gemenge verschiedener Körper sei, ist schon ziemlich lange vermuthet worden, dafs man ihm aber thatsächlich solche Mengen freien Schwefels und Persulfocyansäure entziehen kann, wie mir diefs die Untersuchung verschiedener Pseudoschwefelcyane gezeigt hat, ist recht auffallend und beweisend.

Vorläufig will ich nur mittheilen, dafs ein mittelst Salpetersäure dargestelltes Pseudoschwefelcyan auf 4,49 Grm. rohes Product 2,55 Grm. in siedendem Wasser löslicher, schön krystallisirter Persulfocyansäure, 0,1 Grm. in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefels und 1,82 Grm. Rest ergab. Der so gereinigte Rest scheint sich in seiner Zusammensetzung den Laurent'schen Analysen zu nähern. Nicht ohne Belang ist ferner ein sehr häufiger Kaligehalt des Pseudoschwefelcyans; so ergab dasselbe mittelst Salpetersäure dargestellte Product, welches mit der gröfsten Sorgsamkeit mit kaltem Wasser

gewaschen worden, auf 6,2 Grm. 0,091 Grm. unverbrennlichen Rückstands, der aus Kalisalzen bestand.

Der oben erwähnte gelbe Körper, der sich bei der Zersetzung des Cyansulfids in seiner wässerigen Lösung gleichzeitig mit etwas Schwefel niederschlägt, stellt von diesem gereinigt ein hellgelbes, geruchloses, stark electrisches Pulver dar. Seine Eigenschaften sind fast ohne Ausnahme dieselben, welche man vom Pseudoschwefelcyan angeführt hat, nur dafs es beim Glühen, wobei Wasser und Sulfocyansäure entweichen, anstatt des hellgelben Mellons einen eigenthümlichen rothbraunen Körper hinterläfst. Seine Analyse ergab namentlich im Kohlenstoffgehalt eine auffallende Abweichung von der Zusammensetzung des Pseudoschwefelcyans, und läfst sich keine einfache Formel für ihn annehmen.

Die Analyse ergab :

I. Aus 0,0838 Grm. 0,3302 Grm. BaO, SO_3.
0,2016 Grm. 0,1192 CO_2 und 0,0236 Grm. HO.
0,1615 Grm. 0,2777 Pt.

II. (Von einer anderen Darstellung) : 0,262 Grm. 0,16348 Grm. CO_2.
0,1524 Grm. 0,5866 Grm. BaO, SO_3.
0,1412 Grm. 0,2354 Grm. Pt.

Woraus sich herleiten läfst :

	I.	II.
C	16,12	17,00
N	24,33	23,64
S	53,97	52,75
H	1,30	—

Was nun die Zersetzung des Cyansulfids in seiner wässerigen Lösung selbst anbetrifft, so wird diese Lösung bald sauer, enthält Sulfocyansäure, Blausäure, Sulfocyanammonium und neutrales schwefelsaures Ammonium; gleichzeitig entwickelt sich CO_2 und vielleicht Kohlenoxyd. Das Hauptproduct ist Sulfocyansäure, deren Entstehung, so wie die gleichzeitige Bildung von Kohlensäure und Ammoniak leicht erklär-

lich ist durch eine Zersetzung des Cyansulfids mit Wasser, analog der Zersetzung mit Kali in Cyansäure und Sulfocyansäure. Am schwersten verständlich ist das Auftreten verhältnifsmäfsig grofser Mengen von neutralem schwefelsaurem Ammonium *).

Beim Aufbewahren des Cyansulfids an feuchter Luft, oder in seinen Lösungsmitteln gelöst, erhält man, wie angedeutet wurde, gleichfalls ein gelbes, im Aeufseren dem Pseudoschwefelcyan ähnliches Pulver, das stets, selbst bei Anwendung sorgfältigst getrockneter Materialien, die Elemente des Wassers enthält.

Die Analyse ergab :

I. 0,4991 Grm. gaben 0,994 Pt.
0,2884 Grm. gaben 0,36 Grm. CO_2 und 0,0703 HO.
0,2972 Grm. gaben 0,7860 Grm. BaO, SO_3.
II und III (von anderer Darstellung).

II. 0,3009 Grm. gaben 0,2682 Grm. CO_2.
0,0994 Grm. gaben 0,1959 Grm. Pt.
0,1470 Grm. gaben 0,4008 Grm. BaO, SO_3.

III. 0,36125 Grm. gaben 0,7185 Grm. Pt.
0,0892 Grm. gaben 0,2388 Grm. BaO, SO_3.

Hieraus leitet man ab :

	I.	II.	III.
C	25,38	24,30	—
N	28,11	27,96	28,20
S	36,39	37,42	37,60
H	2,01	—	—

Es ist nicht leicht, aus diesen Zahlen eine Formel zu berechnen. Aber man sieht, dafs auch dieser Körper in keinem Zusammenhange mit dem Pseudoschwefelcyan steht, und auch von der Zusammensetzung des vorher beschriebenen

*) Auf 1 Theil ausgeschiedenen Schwefel wurden 2 Theile Blausäure, 8 Theile des gelben Körpers, 10 Theile schwefelsaures Ammonium und 50 Theile Sulfocyansäure beobachtet.

gelben Products weicht er stark ab. Seine Zusammensetzung nähert sich vielmehr stark der des Cyansulfids, und das Verhältnifs zwischen Kohle, Stickstoff und Schwefel ist in der That fast genau dasselbe in beiden, und wenn man absieht von den Elementen des Wassers, welche dieser Körper enthält und vielleicht nur als Verunreinigung, so ist man versucht, ihn zur Hauptmasse als aus einer polymeren Modification des Cyansulfids bestehend anzunehmen, als Anhydrid einer Sulfocyanursäure.

In der Hoffnung, das Bisulfid des Cyans zu erhalten, das Radical, welches die Wasserstoffsäurentheorie in der Sulfocyansäure annahm, liefs ich eine ätherische Lösung von Jod auf Sulfocyansilber einwirken. Man erhält augenblicklich Jodsilber und eine eigenthümliche rothbraune, sehr flüchtige und leicht zersetzbare Flüssigkeit, die ihrer Unbeständigkeit wegen nicht näher verfolgt wurde. Da sie jedoch auch selbst bei grofsem Ueberschufs von Silbersalz stets Jod enthielt, kann sie kaum etwas anderes sein als CyJd, S.

Bewahrt man nun diesen Körper in seiner ätherischen Lösung einige Zeit auf, so erhält man einen reichlichen flockigen Niederschlag eines gelben Körpers, der kein Jod mehr enthält aber aufser Kohle, Stickstoff und Schwefel die Elemente des Wassers, und mit dessen Analyse ich mich nicht eingehender beschäftigt habe.

Wie ich oben angegeben habe entsteht das Cyansulfid in geringer Menge bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Cyanquecksilber, und es ist diefs sogar derselbe Weg, auf welchem Lassaigne im Jahre 1828 diesen Körper dargestellt hat *).

*) Ann. chim. phys. XXXIX, 117.

Da aber anderen Chemikern die Darstellung später nicht geglückt ist, hat man seitdem allgemein die Genauigkeit der Lassaigne'schen Versuche und die Existenz des Cyansulfids bezweifelt.

Jetzt, da die Eigenschaften des Cyansulfids bekannt sind, und Angesichts der vollständigen Uebereinstimmung, welche zwischen der Beschreibung des Herrn Lassaigne von den Eigenschaften seines Körpers und den Eigenschaften meines Cyansulfids besteht, kann kein Zweifel mehr sein, dafs dieser Chemiker mit demselben Körper gearbeitet hat, wie ich.

Ich habe es indessen doch für nothwendig gehalten, mich durch einen besonderen Versuch nochmals zu überzeugen, ob das durch die von Lassaigne angegebene Reaction erhaltene Product dasselbe ist, wie das aus Jodcyan und Sulfocyansilber dargestellte.

Gleiche Molecüle trockenen äufserst fein geriebenen Cyanquecksilbers und trockenen Einfach-Chlorschwefels wurden in einer verschlossenen Röhre drei Stunden heftig geschüttelt. Nun war der Inhalt der Röhre hell orangegelb gefärbt, und nachdem man die Röhre in einer solchen Stellung, dafs über dem festen Inhalt eine kleine klare Flüssigkeitsschicht stand, etwa 30 Minuten der Ruhe überlassen, krystallisirten aus dieser Flüssigkeit, die unzersetzter Chlorschwefel war, grofse rhombische Krystalle von Cyansulfid aus. Die Röhre wurde in eine Kältemischung gebracht, das Flüssige von dem Festen durch Auspressen getrennt, der fast trockene Rückstand mit Aether ausgezogen, rasch verdampft, der nunmehrige Rückstand zur Entfernung von etwaigem Chlorschwefel mit ganz wenig eiskaltem Schwefelkohlenstoff gewaschen, dann mit wenig kochendem ausgezogen*), worauf

*) Hierbei blieb eine nicht unbedeutende Menge eines weifsen flockigen Pulvers auf dem Filter. Dieser Körper, der ein eigenthümliches Nebenproduct der Einwirkung des Chlorschwefels auf

aus dieser Lösung ein dem früher beschriebenen Cyansulfid in jeder Beziehung gleichendes Product erhalten wurde. Seine Menge betrug 0,5 Grm., die des angewandten Cyanquecksilbers 10 Grm. Die Analyse ergab 39,6 pC. Schwefel.

Mit derselben Leichtigkeit, mit der sich das Silber des Sulfocyansilbers gegen Cyan austauschen läfst, gelingt dieses auch beim Selenocyansilber, und es ist zu erwarten, dafs derselbe Weg zum Cyansäureanhydrid führen wird.

Das Cyanselenid gleicht dem Cyansulfid in allen seinen Eigenschaften so vollständig, dafs man beide Körper mit Leichtigkeit verwechseln könnte, und da über die Zusammensetzung dieses Körpers kein Zweifel sein kann, habe ich mich mit seiner qualitativen Untersuchung begnügt.

Ueber die Verbindungen des Zinnoxyduls mit Zinnsäure und Antimonsäure;

von *Hugo Schiff.*

1. *Zinnoxydul und Zinnsäure.*

In einer früheren Abhandlung (diese Annalen CXIX, 331) haben wir die Veränderungen besprochen, welche das

---

Cyanquecksilber ist, zeigte eine grofse Löslichkeit in Aether, konnte aus dieser Lösung nicht wieder krystallinisch erhalten werden und war, wie sich aus Obigem ergiebt, in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Er schmilzt ohne Zersetzung, brennt mit Cyanfärbung und enthält beträchtliche Mengen von Quecksilber. Seine wässerige Lösung gab alle Zersetzungsproducte des Cyansulfids. Aus dieser Lösung fällen Alkalien Quecksilberoxydul. Seine Analyse ergab 10,29 pC. Schwefel und 64,5 pC. Quecksilber, er läfst sich demnach vielleicht als $Cy_2S + Hg_2Cy$ ansehen.

Wismuthoxyd durch Digestion mit Zinnchlorürlösung erleidet. Auch die Zinnsäure wird beim Uebergiefsen mit Zinnchlorür sogleich verändert; indessen sind die hier stattfindenden Veränderungen namentlich in quantitativer Hinsicht sehr von den beim Wismuthoxyd beobachteten verschieden. Schon von Fremy wurde gelegentlich seiner Untersuchungen über die isomeren Modificationen der Zinnsäure (Ann. chim. phys. [3] XII, 460) die Beobachtung gemacht, dafs durch Salpetersäure dargestelltes Zinnsäurehydrat durch Zinnchlorürlösung sogleich orangegelb gefärbt werde. Das chemische Verhalten der hierbei entstehenden Verbindung hat Fremy genügend erörtert und ich komme hierauf nicht weiter zurück; in Bezug auf die Zusammensetzung der Verbindung bin ich jedoch zu abweichenden Resultaten gelangt. Es ist wahr, dafs eine genaue Feststellung der Zusammensetzung eigentlich nicht vorliegt, denn eine einzige Bestimmung, wie viel Wasser die Verbindung abgebe und wie viel Sauerstoff sie aufnehme, wenn sie in Sauerstoffgas geglüht wird, kann nicht als genaue Festsetzung betrachtet werden, wo die Bildungsweise durchaus keinen Schlufs auf die Zusammensetzung erlaubt. So konnte denn Fremy auch, seinen jeweiligen Ansichten über die vermeintlich wahre Formel der Metazinnsäure entsprechend, die gelbe Verbindung als SnO, Sn_3O_6 betrachten, so lange er Sn_8O_6 als Formel der Metazinnsäure annahm, während er später die gelbe Verbindung als SnO, Sn_5O_{10} ansprechen konnte, sobald er vorzog, die Metazinnsäure und ihre Verbindungen auf die Formel Sn_5O_{10} zu beziehen. Meine Untersuchung ergiebt, dafs keine dieser Formeln die Zusammensetzung der gelben Verbindung richtig angiebt.

Da die Verbindung, wenn sie bei freiem Luftzutritt geglüht wird, vollständig in Zinnsäure verwandelt wird, so konnte die Zusammensetzung am einfachsten auf die Weise festgestellt werden, dafs man die Gewichtszunahme ermittelte,

welche eine bestimmte Menge Zinnsäure, nachdem man sie in die gelbe Verbindung übergeführt hatte, beim Glühen erlitt. — Metazinnsäurehydrat *) wurde einige Stunden mit Zinnchlorürlösung bei gewöhnlicher Temperatur (I u. II) oder bei 40 bis 50° (III) digerirt; man filtrirte dann durch ein gewogenes Filter, trocknete bei 80 bis 90° und glühte die so erhaltene, noch Wasser enthaltende Verbindung, nach Einäscherung des Filters im Porcellantiegel, unter Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure. Beim Auswaschen hat man die bei der Wismuthverbindung angegebenen Vorsichtsmafsregeln zu beachten.

Nach diesem Verfahren wurden die folgenden Zahlen erhalten :

	I.	II.	III.
Angewandte Zinnsäure	3,893	4,079	3,330
Gewässerte Verbindung	4,770	5,054	—
Daraus Zinnsäure	4,523	4,743	3,879.

100 Theile in Form von Hydrat angewandte Metazinnsäure geben also :

	I.	II.	III.	Mittel
Gewässerte Verbindung	122,6	123,8	—	123,2
Hieraus Zinnsäure	116,2	116,3	116,5	116,33.

*) Ein zu diesen Versuchen sehr geeignetes reines und fein zertheiltes Metazinnsäurehydrat erhält man in kurzer Zeit, wenn man eine mäfsig erwärmte Zinnchlorürlösung mit Zink schüttelt, das ausgeschiedene Zinn einige Male durch Decantiren mit heifsem Wasser auswascht und nun käufliche Salpetersäure zusetzt. Letzteres darf nur tropfenweise geschehen, denn die Einwirkung erfolgt augenblicklich mit grofser Heftigkeit. Die Zinnsäure setzt sich trotz der feinen Zertheilung sehr leicht zu Boden und kann durch Decantiren mit heifsem Wasser ausgewaschen werden. — Nach besonders vorgenommenen Wasserbestimmungen ist bei den Analysen die im Hydrat enthaltene Menge Anhydrid angegeben. Ob man einfach- oder zweifach-gewässerte Zinnsäure anwandte, machte im Erfolg keinen Unterschied.

Es werden demnach aus sechs Theilen Zinnsäure nach dem Glühen sieben Theile erhalten, und wenn wir annehmen, dafs das aus dem Zinnchlorür aufgenommene Zinn als Oxydul in der Verbindung vorhanden ist, so käme hiernach der wasserfreien Substanz die Formel SnO, $6\,SnO_2$ zu.

Es ist zu beachten, dafs Fremy aufser den früher auf Sn_3O_6 und nachher auf Sn_5O_{10} bezogenen Alkalisalzen durch Fällung von Lösungen von Metazinnsäure in Kali oder Natron mittelst Alkohol zwei Verbindungen von den Formeln NaO, Sn_6O_{12} und KO, Sn_6O_{12} erhielt, welche sich also in der Zusammensetzung unserem Zinnstannat vollkommen anschliefsen. Hiermit will ich jedoch keineswegs gesagt haben, dafs ich der als Metazinnsäure unterschiedenen Modification die Formel Sn_6O_{12} zuerkennen möchte *).

Der Wassergehalt des Zinnstannats beträgt nach obigen Bestimmungen (das erhaltene Zinnoxyd auf Sn_7O_{13} berechnet):

I.	II.	Mittel
6,7	7,4	7 pC.

entsprechend der Formel $Sn_7O_{13} + 4\,HO$ für die gewässerte Verbindung; der hiernach berechnete Wassergehalt beträgt 6,51 pC. — Bei 110 bis 120° verloren 2,272 Grm. 0,125 Grm. Wasser. Es entspricht diefs 5,5 pC. oder etwa drei Aequivalenten. Die bei dieser Temperatur getrocknete Verbindung giebt beim Erhitzen im Glasrohre noch Wasser ab, aber bei der Temperatur, bei welcher die letzten Wasser-

*) Von verschiedenen Modificationen der Zinnsäure könnte überhaupt nur in den Salzen oder Hydraten die Rede sein. Von verschiedenen Modificationen läfst sich bei der wasserfreien Zinnsäure eben so wenig sprechen, wie bei dem Anhydrid der Phosphorsäure, denn wir kennen nur eine einzige. Bei den Hydraten der letzteren haben wir aufserdem eben so wenig einen Fall von Isomerie, wie etwa bei unterschwefliger Säure und Pentathionsäure. Es sind PHO_6, PH_2O_7 und PH_3O_8 eben so wenig Modificationen derselben Substanz, wie $S_2H_2O_6$ und $S_{10}H_2O_{12}$.

antheile fortgehen, tritt zugleich Oxydation zu Zinnsäure ein. Im Kohlensäurestrom wie bei der Wismuthverbindung entwässert erhält man, wie bereits Fremy angiebt, die wasserfreie Verbindung von zimmtbrauner Farbe. Die übrigens nicht durch analytische Belege unterstützte Angabe von Fremy, dafs man bei Anwendung von wasserfreier Zinnsäure auch sogleich jene wasserfreie Verbindung erhalte, habe ich nicht bestätigt gefunden.

Bringt man entwässerte Zinnsäure mit Zinnchlorür und Wasser zusammen, so nimmt erstere sogleich eine graue Farbe an, welche besonders beim Erwärmen sehr bald in ein schmutziges Chocoladebraun übergeht. Diese Farbe ändert sich, mag man das Gemenge mit überschüssigem Zinnsalz in der Kälte oder bei 50 bis 60° stehen lassen, selbst nach mehreren Tagen nicht mehr. Die Verbindung ist wie die früheren chlorfrei, sobald das Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird. Die Farbenverschiedenheit dieser und der aus dem Hydrat dargestellten und entwässerten Verbindung schien mir eben so wenig ein hinreichendes Argument gegen Fremy's Angabe, als der Umstand, dafs die braune Verbindung durch längeres Kochen mit Wasser nicht in die gelbe übergeführt werden kann; erst als ich fand, dafs die bei 100° getrocknete Substanz noch Wasser enthielt, welches ihr nur in einer Kohlensäureatmosphäre entzogen werden konnte, fing ich an, Fremy's Angabe, dafs diese Verbindung mit der entwässerten gelben identisch sei, in Zweifel zu ziehen, und es wurde derselbe durch quantitative Versuche alsbald gerechtfertigt.

Führte man abgewogene Mengen entwässerter Zinnsäure in die braune Verbindung über und bestimmte dann die beim Glühen zurückbleibende Zinnsäure, so erhielt man folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Angewandte Zinnsäure	4,306	3,680	10,116
Erhaltene Zinnsäure	4,517	3,860	10,610
Aus 100 Theilen	104,90	104,89	104,88.

Die aus gewässerter und wasserfreier Zinnsäure entstehenden Zinnstannate haben hiernach verschiedene Zusammensetzung; während erstere auf 1 Aeq. SnO 6 Aeq. SnO_2 enthält, enthält letztere auf 1 Aeq. SnO 20 Aeq. SnO_2. — Ich unterlasse nicht, zu bemerken, dafs ich einmal bei Anwendung von 8,360 Grm., und ohne dafs ich wissentlich ein anderes Verfahren eingeschlagen hätte, nur 102,4 pC. Zinnsäure erhielt. Der Wassergehalt wurde nicht quantitativ bestimmt.

Die braune Verbindung wird ihrem gröfseren Gehalt an Zinnsäure entsprechend von Säuren viel schwieriger angegriffen, als die gelbe Verbindung. Salzsäure greift sie kaum an; nahezu concentrirte Schwefelsäure löst sie erst beim Erhitzen; Salpetersäure, welche die gelbe Verbindung schon in der Kälte oxydirt, wirkt auf die braune erst beim Kochen ein. Schmelzendes Kalihydrat löst die braune Verbindung indessen eben so leicht wie die gelbe zu Kaliumstannat auf. Die Frage, ob die Verbindung nicht vielleicht mehr Zinnoxydul auf weniger Zinnsäure enthalte, suchte man dadurch zu entscheiden, dafs man in Kohlensäure entwässerte abgewogene Mengen durch Glühen an der Luft unter Zusatz von wenig Salpetersäure in Zinnsäure verwandelte. Die bei verschiedenen Antheilen nicht übereinstimmende Gewichtszunahme erreichte noch nicht $^1/_2$ pC.; es beweist diefs wenigstens, dafs der relative Oxydulgehalt nicht mehr beträgt, als obiges Verhältnifs angiebt.

Das aus Zinnchlorid gefällte Zinnsäurehydrat giebt mit Zinnchlorür ebenfalls eine gelbe Verbindung, ganz so aussehend, wie die aus Metazinnsäure dargestellte. Es war diese

Thatsache schon früher bekannt, aber auch über die Zusammensetzung dieser Verbindung liegen keine Angaben vor und es mögen daher die folgenden Notizen diese Lücke ausfüllen. — Die Darstellung eines normalen Zinnsäurehydrats nach Fremy durch Zersetzung einer Zinnchloridlösung mittelst Calcium- oder Baryumcarbonat hat aufser der Darstellung eines reinen Carbonats noch den Uebelstand, dafs ein Ueberschufs schwer zu vermeiden ist und dieser dann dem Präparate beigemengt bleibt. Zur Vermeidung beider Uebelstände empfehle ich das Verfahren, die Zinnchloridlösung in der Wärme mit Stücken weifsen Marmors so lange zu digeriren, bis die Kohlensäureentwickelung anfängt sehr langsam zu werden, und dann bis zum Eintritt der alkalischen Reaction Kalkwasser zuzusetzen.

Ein auf diese Weise erhaltenes Präparat zeigt gegen Zinnchlorür ganz das gleiche Verhalten wie die Metazinnsäure, und es wurde auch zur Ermittelung der Zusammensetzung auf dieselbe Weise verfahren. Die in Form von Hydrat angewandten Mengen von Zinnsäure

	I.	II.	
	1,654	1,403	
gaben nach dem Glühen der gelben Verbindung . . .	1,922	1,636	
aus 100 Theilen	116,2	116,6.	Mittel 116,4.

Es hat also die aus s. g. normalem Zinnsäurehydrat dargestellte Verbindung dieselbe Zusammensetzung, wie die aus Metazinnsäure erhaltene, und es spricht dieser Umstand durchaus nicht für die Annahme von Fremy, dafs beide Hydrate verschiedene Sättigungscapacität besitzen. Man möchte viel eher geneigt sein der Ansicht beizupflichten, welche Berzelius im 25. Jahresberichte bei Besprechung der Arbeit von Fremy ausspricht, dafs nämlich Fremy die Annahme einer verschiedenen Sättigungscapacität beider Modificationen nicht nöthig gehabt hätte, wenn er mit beiden dieselben Versuche

unter gleichen Verhältnissen vorgenommen hätte. Wir sind heutzutage zu sehr daran gewöhnt, je nach der Darstellungsmethode, mehr oder minder hervortretende Verschiedenheiten in den Eigenschaften aufzufinden, als dafs wir hierdurch jedesmal die Aufstellung mehrerer Modificationen begründen wollten. Zu einer Zeit jedoch, wo man das häufige Vorkommen solcher Verschiedenheiten defshalb weniger beobachtete, weil die Verhältnisse noch im grofsen Ganzen zu untersuchen waren, darf es uns nicht wundern, wenn man sich von der durch Graham mit so vielem Nutzen bei den Phosphorsäuren angewandten Unterscheidung zu der Mode hinreifsen liefs, die damals noch geringe Anzahl solcher kleinen Differenzen ebenfalls als Para- und Metamodificationen zu kennzeichnen. Die Mode hat einmal ihre Berechtigung wie im Leben, so auch in der Wissenschaft, und eingedenk des Tempora mutantur wird es uns nicht überraschen, wenn die heutige Mode der Klammern, Schleifen und Schnallen über kurz oder lang einer anderen weichen mufs. Brauchte man doch wahrlich die vielen Befestigungsmittel nicht, wenn das Gebäude auf so sicherem Grunde stünde!

Wenn auch die aus normalem Zinnsäurehydrat dargestellte Verbindung im wasserfreien Zustande dieselbe Zusammensetzung hat, wie die aus Metazinnsäure erhaltene, so zeigt sich doch im Wassergehalt eine kleine Differenz. Es wurden nämlich aus:

	I.	II.	
Zinnsäure	1,654	1,403	erhalten:
Gewässerte Substanz .	2,060	1,764.	
Aus 100 Theilen also .	124,5	125,7,	Mittel 125,1,
und es entspricht dieſs einem Wassergehalt von pC.	8,1	8,6,	Mittel 8,35.

Dieser Wassergehalt pafst viel besser zur Formel $Sn_7O_{13} + 5\,HO$, wonach 124,9 pC. gewässerter Substanz oder 8 pC. Wasser aus 100 Theilen in Form von Hydrat ange-

wandter Zinnsäure erhalten werden sollte. Es mufs bemerkt werden, dafs dieser Wassergehalt vielleicht auch der aus Metazinnsäure dargestellten Verbindung zukömmt, da die früheren Analysen einen für die Formel $Sn_7O_{13} + 4\,HO$ etwas zu hohen Wassergehalt ergeben hatten. Es hatte dieser Gegenstand nicht das Interesse, als dafs er mich zu einer nochmaligen Vornahme obiger Versuchsreihe veranlafst hätte.

Das Verhalten dieser Verbindung gegen kochende Kalilauge, wobei sich ein Theil des Zinns metallisch ausscheidet, hatte bereits Fremy's Annahme veranlafst, dafs das aufgenommene Zinn in Form von Oxydul in der Verbindung enthalten sei. Meine Versuche in Betreff des Verhaltens der salzsauren Lösung der Verbindung gegen leicht desoxydirbare Substanzen bestätigen obige Annahme. Wolframsäure oder Ammoniummolybdat wird sogleich gebläut und rothes Eisensulfocyanat sogleich entfärbt. Letzteres Verhalten hätte als Mittel zur Analyse der Verbindung dienen können, wenn nicht der Umstand hinderlich in den Weg getreten wäre, dafs die einmal ordentlich getrocknete Substanz sich nicht mehr vollständig in Salzsäure auflöst.

2. *Antimonsäure und Zinnoxydul.*

Die Angabe von Fremy, dafs die durch Einwirkung von Zinnchlorür auf Metazinnsäure entstehende gelbe Färbung dazu dienen könne, um diese von Antimonsäure (acide antimonique) zu unterscheiden, kann sich gewifs nur auf die Säurehydrate beziehen, da, wie bereits oben bemerkt, die Unterscheidung einer Metazinnsäure nur für die Hydrate statthaft ist und da ja ferner auch eine *gelbe* Färbung nur bei dem Zinnsäure*hydrat* hervortritt; es kann sich diese Angabe schon defshalb nicht auf die Anhydride beziehen, weil das Anhydrid der Antimonsäure schon an und für sich satt

gelb gefärbt ist. In der Literatur habe ich diese Angabe nur im Berzelius'schen Jahresberichte und im Graham-Otto'schen Lehrbuch aufgefunden und in beiden ist sie unrichtig wiedergegeben worden. Berzelius läfst die gelbe Färbung zur Unterscheidung von „den Oxyden des Antimons" und Otto zur Unterscheidung von Antimonoxyd dienen*). Wie ich nun finde, hat Fremy diese Angabe nicht am Experimentirtisch, sondern wahrscheinlich am Schreibtisch ermittelt, denn Antimonsäurehydrat verhält sich in Bezug auf die Färbung gegen Zinnchlorür eben so wie die Zinnsäure. Auf das Zinnsäurehydrat bezogen ist der Otto'sche Lapsus richtig, denn Antimonoxyd wird in der That durch Zinnchlorür nicht gelb gefärbt. Aber auch die Fremy'sche Angabe sowohl als die Berzelius'sche können angenommen werden, sobald man dieselben auf die wasserfreien Verbindungen bezieht. Weder Antimonsäure noch Antimonoxyd zeigen die braune Farbe, welche Zinnsäure mit Zinnchlorür erzeugt.

Die gelbe Farbe, welche bei Einwirkung von Zinnchlorür auf Antimonsäurehydrat (aus Chlorid durch Wasser gefällt) bei mittlerer Temperatur entsteht, verändert sich selbst nach mehreren Tagen nicht, aber es wird die Farbe sehr bald intensiver, wenn man die Einwirkung bei etwa 80° vor sich gehen läfst. Nach einigen Stunden hat dann die Verbindung die Farbe von Ziegelmehl angenommen, welche sie selbst bei erhöhter Temperatur behält. Wenn bei der im Vorhergehenden beschriebenen Verbindung höchstens einige Stunden hinreichten, um in quantitativer Hinsicht die Reaction

*) Es wird hier Berzelius und nicht den Uebersetzern der Lapsus calami zugeschoben, weil die aus dem Schwedischen übersetzte französische Ausgabe von Plantamour mit der deutschen gleichlautend ist und der Fehler also bereits im Original zu suchen sein wird.

zu vervollständigen, so bedarf es bei der Antimonsäure einer mindestens einen Tag anhaltenden Erwärmung mit Zinnchlorür. Man hat sich zu überzeugen, ob das anzuwendende Zinnchlorür nicht beim Erhitzen basisches Salz absetze, und man thut gut, wenn man die Lösung beständig schwach sauer erhält.

Die rothe Verbindung enthält Antimonsäure, Zinnoxydul und Wasser. Letzteres kann im Kohlensäurestrom ausgetrieben werden und man erhält dann die wasserfreie Verbindung von gelbgrauer Farbe. Versucht man die Verbindung bei Luftzutritt zu entwässern, so geht das Zinnoxydul zum gröfsten Theil in Oxyd über, die Temperatur ist aber viel zu niedrig, um etwaiges Antimonoxyd zu oxydiren. Die an der Luft bei möglichst niedriger Temperatur entwässerte Verbindung nimmt bei Behandlung mit Salpetersäure in der Wärme nur unbedeutend an Gewicht zu; es hat also durch das Zinnchlorür keine Desoxydation der Antimonsäure stattgefunden.

Man bestimmte die Mengen von gewässerter Verbindung und von Zinnoxydantimoniat, welche aus abgewogenen Mengen von in Form von Hydrat angewandter Antimonsäure erhalten werden konnten. Es wurde bei Versuch I 14 Stunden, bei Versuch II 20 Stunden auf 60 bis 80° erwärmt; es ergaben sich folgende Zahlen :

	I.	in pC.	II.	in pC.
Antimonsäure . . .	1,031		1,210	
Gewässerte Verbindung	1,550	150,3	1,835	151,7
Zinnoxydantimoniat	1,496	145,1	1,764	145,8
Wassergehalt		7		7,14.

Die Formel der entstehenden Verbindung ist hiernach $SbSnO_6 + 2\,HO$; es verlangt dieselbe 7,3 pC. Wasser und aus 100 Theilen Antimonsäure sollten 152,8 Theile der Verbindung oder 146,6 Theile Zinnoxydantimoniat erhalten wer-

den. Das ziegelfarbene Oxydulsalz wird sowohl von Säuren als Alkalien nur schwierig angegriffen; am leichtesten noch von heifser concentrirter Schwefelsäure. Das hellgelbe Oxydsalz ist noch viel resistenter.

Es scheint auch eine Verbindung SnO, $2\,SbO_5$ sich bilden zu können; liefs ich Antimonsäurehydrat mit Zinnchlorür etwa 4 Stunden bei 30 bis 40° stehen, so erhielt ich einige Male Zahlen, welche diesem Verhältnifs ziemlich nahe kommen.

Wie bei der Zinnsäure verhält sich auch bei der Antimonsäure das Hydrat anders als das Anhydrid. Wird wasserfreie Antimonsäure mit Zinnchlorür übergossen, so wird die Farbe nur sehr wenig dunkler und verändert sich dann selbst nach mehreren Tagen nicht mehr. Auch bei 10- bis 12stündigem Digeriren bei erhöhter Temperatur konnte eine ziegelfarbige Verbindung, wie sie das Hydrat entstehen läfst, nicht erhalten werden. Die entstehende gelbe Verbindung enthält Zinnoxydul und Wasser; sie scheint mit einer anderen grauen Verbindung gemengt zu sein, welche indessen nur einen kleinen Theil des Gemenges ausmacht und selbst nach längerem Erwärmen nicht für sich erhalten werden konnte. Quantitative Bestimmungen wurden hier nicht ausgeführt, weil man der Reinheit der Reaction nicht sicher war.

Wird wasserfreie Antimonsäure 8 bis 10 Stunden lang mit Zinnchlorür auf 35 bis 40° erwärmt*), so erhält man eine

*) Sollen Substanzen längere Zeit auf diese Temperatur erwärmt und dabei umgeschüttelt werden, so ist es sehr empfehlenswerth, selbst Schüttelapparat und Wärmequelle zu sein, indem man die Substanzen in wohlverkorkten Gläschen im Hosensacke mit sich herumträgt; man hat dann noch den Vortheil, dafs man die Veränderung ohne Zeitverlust überwachen und mehrere Einzelversuche zu gleicher Zeit ausführen kann. Es hatte sich diese Methode schon früher bei Versuchen über die Umwandlung der glycogenen Substanz der Leber als sehr geeignet erwiesen. — Die

gelbe Substanz, welche nichts Heterogenes bemerken läfst. Dieser Versuch wurde einmal unter Beachtung der Mengenverhältnisse ausgeführt.

0,972 Grm. Antimonsäure gaben 1,305 Grm. der gelben Verbindung = 134,3 pC., welche sich nach dem Erwärmen mit Salpetersäure und schwachem Glühen auf 1,266 Grm. = 130,3 pC. reducirten. Es entspricht diefs sehr nahe der Formel $2\,SnO,\ 3\,SbO_5 + 4\,HO$, nach welcher man aus 100 Theilen Antimonsäure 135,2 Theile der gewässerten und 131 Theile der geglühten Verbindung erhalten sollte. Ich halte diese Verbindung für eine intermediäre, welche wahrscheinlich nach längerer Zeit oder bei höherer Temperatur noch mehr Zinnoxydul aufnimmt, und lasse es dahingestellt sein, ob dieses einfache Verhältnifs nicht vielleicht ein zufälliges ist. Dafs die Antimonsäure nicht desoxydirt worden, ergab ein specieller Versuch, wo eine im Kohlensäurestrom entwässerte Menge durch Salpetersäure oxydirt wurde. Die Gewichtszunahme betrug 2,17 pC.; die Oxydation des Zinnoxyduls würde eine Gewichtsvermehrung von 2,6 pC. erfordern.

Ueber eine Verbindung $SbO_5,\ 2\,SnO$ vgl. diese Annalen CXIV, 118.

Die der Zinnsäure und Antimonsäure analog zusammengesetzten Sulfide werden durch Zinnchlorür nicht verändert. Auch auf Borsäurehydrat, Kieselsäure und arsenige Säure scheint es ohne Einwirkung zu sein.

Die blauen Verbindungen, welche, wie schon früher bekannt, bei Einwirkung von Zinnchlorür auf Wolframsäure

---

betreffenden Resultate sind in M. Schiff's Untersuchungen über Zuckerbildung in der Leber, Würzburg 1859, als Anhang veröffentlicht.

und Molybdänsäure entstehen, habe ich zinnfrei und in ihrem Verhalten den auf anderen Wegen erhaltenen intermediären Oxyden ganz gleich gefunden.

Der in einer wässerigen Lösung von Arsensäure bei Zusatz von Zinnchlorür schon in der Kälte entstehende Niederschlag, welchen man früher für arsenige Säure zu halten geneigt war, besteht nach meinen Untersuchungen aus Zinnoxyd und arseniger Säure. Bei 120° getrocknet ist die Verbindung wasserfrei und enthält, wie nachstehende Zahlen mit Wahrscheinlichkeit ergeben, AsO_3 auf $2\,SnO_2$. Bei längerem Erhitzen verflüchtigt sich fast der ganze Gehalt an arseniger Säure, und es hinterliefsen :

0,831 Grm. Substanz 0,522 Grm. oder 62,8 pC.
0,605 „ „ 0,382 „ „ 63,1 „

Bestünde der Rückstand aus reinem Zinnoxyd — was indessen nicht der Fall ist —, so müfste derselbe nach obiger Formel 60,3 pC. betragen. Die Verbindung entsteht wahrscheinlich nach der Gleichung :

$$AsO_5 + 2\,SnCl + 2\,HO = AsO_3,\,2\,SnO_2 + 2\,HCl.$$

Phosphorsäure verhält sich gegen Zinnchlorür nicht der arsenigen Säure analog. Der entstehende weifse Niederschlag giebt beim Erhitzen keinen Phosphorwasserstoff, enthält also kein Phosphorigsäuresalz. Wahrscheinlich besteht der Niederschlag aus einem Zinnoxydulphosphat (vgl. diese Annalen CXIV, 113).

Zinnchloridlösungen (durch Einleiten von Chlor in Zinnchlorür dargestellt), welche beim Kochen für sich keine Trübung erlitten, gestehen beim Erwärmen mit Arsensäure oder Phosphorsäure zu steifen durchsichtigen Gallerten, ganz vom Ansehen der Kieselgallerte. Es wurden schon früher von Haeffely (Jahresbericht für 1855, S. 395) gallertartige Verbindungen beschrieben, welche man erhält, wenn man die vermischten Lösungen der Natriumsalze der

Zinnsäure und Phosphorsäure oder Arsensäure mit Salpetersäure versetzt. Die Zusammensetzung wurde PO_5 (resp. AsO_5), $2\,SnO_2 + 10\,HO$ gefunden; die nach obiger Angabe mittelst Zinnchlorid erhaltenen Gallerten haben wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung.

Bern, im April 1861.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Privatdocenten *L. Carius* in Heidelberg.

8. Ueber die Doppelsulfide der Alkoholradicale und deren Verbindungen mit Jodiden;

von *E. Linnemann* aus Frankfurt.

Für die Sulfide der Alkoholradicale gelten ohne Zweifel genau dieselben theoretischen Betrachtungen, wie für die ihnen correspondirenden Oxyde, was besonders aufser Zweifel gesetzt wird durch das Verhalten der sog. Mercaptane und einfachen Sulfide gegen Säureanhydride. Nachdem Letzteres durch die Untersuchung von Carius*) nachgewiesen war, erschien es wahrscheinlich, dafs für die einäquivalentigen Alkoholradicale Doppelsulfide existiren, die den von Williamson aufgefundenen Doppeloxyden, Oxyden zweier ver-

*) Vgl. besonders dessen Schrift: *Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren* u. s. w.; ferner diese Annalen CXII, 190 und Mittheilungen aus dem Laboratorium von Carius Nr. 5 in diesen Annalen CXIX, 289.

schiedener Alkoholradicale, entsprechen würden, und dafs dieselben durch analoge Reactionen, wie diese letztere, darstellbar wären. Die folgenden, auf den Vorschlag des Herrn Dr. Carius angestellten Versuche hatten den Zweck, über die Richtigkeit dieser Ansicht zu entscheiden.

Für die Theorie der Alkoholradicaloxyde sind zwei Entstehungsweisen derselben von besonderer Wichtigkeit : die Einwirkung von Alkoholen auf Aether mehrbasischer Säuren, und Einwirkung von Jodüren der Alkoholradicale auf Metallalkoholate. Für die Darstellung der Sulfide schien sich besonders die der letzteren Entstehungsweise der Oxyde analoge Reaction zu empfehlen, und während von mir darüber Versuche angestellt wurden, fand Carius (vgl. die vorhergehende Abhandlung, diese Annalen CXIX, 313) auch eine der ersten Entstehungsweise vergleichbare Reaction auf. — Ich versuchte die Doppelsulfide darzustellen durch Einwirkung von Jodiden der Alkoholradicale auf Quecksilbersulfalkoholate; dabei bilden sich sehr leicht Verbindungen der Doppelsulfide mit Quecksilberjodid, aus denen sich indessen das letztere nur sehr schwer ohne Zersetzung des Sulfides abscheiden läfst, so dafs es kaum möglich ist, die Doppelsulfide auf diese Weise rein zu erhalten. Da die Jodüre der Metalle der Alkalien keine den Quecksilberjodidverbindungen analoge mit den Sulfiden der Alkoholradicale zu bilden scheinen, so werden die Doppelsulfide der Alkoholradicale wahrscheinlich leicht dargestellt werden können durch Einwirkung von Jodüren auf Kaliumsulfalkoholate zweier verschiedener Radicale, z. B. :

$$S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right. + JCH_3 = JK + S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right.$$

Die Darstellung des Kaliumsulfalkoholates ist indessen eine sehr unangenehme Operation, weshalb ich den Versuch in der Weise modificirte, dafs ich Jodamyl auf eine Lösung

von Einfach-Schwefelkalium in absolutem Aethylalkohol einwirken liefs. Zu diesem Zweck wurde geschmolzenes Kalihydrat in absolutem Alkohol gelöst, die eine Hälfte der Lösung völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, die andere alsdann zugegossen und dieser Lösung die entsprechende Menge Jodäthyl zugefügt. Das Gemenge schied beim Kochen im Wasserbade im Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr sehr bald Jodkalium ab; nach einigen Stunden wurde der Inhalt des Kolbens der Destillation unterworfen und alles über 78° Uebergehende aufgefangen, welches mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet zwischen 95° und gegen 170° überdestillirte und durch fractionirte Destillation eine zwischen 130 und 140° siedende Flüssigkeit gab, die vollkommen dem von Carius rein erhaltenen Aethylamylsulfid glich. Die mit dieser Flüssigkeit erhaltenen analytischen Resultate *) sind folgende :

	1.	2.
Angewandt	0,2007	0,1590
Erhaltener schwefels. Baryt .	0,3489	0,2728.

	1.	2.	Mittel	Berechnet nach der Formel $S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.$:
C_7H_{16}	—	—	—	75,76
Schwefel	23,88	23,57	23,72	24,24
				100,00.

Die bisher bekannten, von Loir **) dargestellten Verbindungen der Alkoholradicalsulfide mit Chloriden oder Jodiden waren nur solche, die auf 1 Mol. des Sulfides 1 Mol. des Metalljodides oder Chlorides, z. B. $HgCl_2$, HgS_2, $PtCl_2$, enthielten. Bei dem oben erwähnten Versuch zur Darstellung

*) Die hier und im Folgenden mitgetheilten Analysen sind nach der Methode von Carius, siehe diese Annalen CXVI, 1, ausgeführt.

**) Compt. rend. XXXVI, 1095; Verbindungen mit Quecksilberjodid, Compt. rend. XLVI, 1280. (Ann. LXXXVII, 369 u. CVII, 234.)

der Doppelsulfide habe ich Verbindungen erhalten, welche relativ nur halb so viel Quecksilberjodid enthalten; entstanden nach der Gleichung:

$$S_2\overset{Hg}{(C_2H_5)_2} + (SC_5H_{11})_2 = \left(S\left|\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.\right)_2, HgS_2.$$

Ganz analoge Verbindungen bilden natürlich auch die einfachen Sulfide. Zur Darstellung der beiden folgenden Verbindungen wurde Quecksilbersulfoalkoholat mit absolutem Alkohol im Wasserbade zum Sieden erhitzt und der klaren Lösung Jodmethyl oder Jodamyl zugesetzt. Die Einwirkung der Jodide auf festes Quecksilbersulfoalkoholat ist bei gelindem Erwärmen so heftig, dafs die Masse umhergeschleudert und ein grofser Theil der neuen Verbindung wieder zersetzt wird, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Schwefelquecksilber. Die Einwirkung beginnt bei fortwährendem Sieden in der alkoholischen Lösung sogleich, ist aber erst nach einigen Stunden beendigt, weshalb man ein aufsteigendes Kühlrohr vorlegen mufs. Sollte sich bei Zusatz des Jodürs oder nachher während des Siedens eine ölige schwere, beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit abscheiden, so ist es nöthig, die darüber befindliche Flüssigkeit in einem anderen Kolben mit mehr Alkohol verdünnt weiter zu kochen, da die ungelöste Verbindung sonst theilweise zersetzt wird. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich die Verbindungen gröfstentheils krystallinisch ab; den Rest erhält man durch langsames Verdunsten der Mutterlauge besser krystallisirt.

Methyläthylsulfid mit Quecksilberjodid bildet ein schwefelgelbes krystallinisches Pulver, oder sehr kleine gelbe durchsichtige Säulchen von schwachem Geruch; es schmilzt unter siedendem Alkohol und erstarrt zu einer porcellanartigen wenig krystallinischen gelben Masse. Die Verbindung löst sich nur wenig selbst in kochendem Alkohol; die

Lösung erleidet bei langem Kochen keine erhebliche Zersetzung, kocht man aber die Verbindung mit zur Lösung unzureichenden Mengen Alkohols, so scheidet sich viel Quecksilber und Schwefelquecksilber ab. Beim Erhitzen für sich schmilzt die Verbindung kaum unzersetzt, sondern liefert ein Destillat, welches bei nochmaliger Destillation ohne einen constanten Siedepunkt zwischen 40° und gegen 200° destillirt; die über 100° destillirten Antheile färben sich am Lichte bald roth und enthalten reichlich Jod und auch Quecksilber. — Leitet man in die alkoholische warme Lösung der Verbindung Schwefelwasserstoff, so wird die Verbindung zerlegt, unter Bildung von Schwefelquecksilber, Jodwasserstoff und wahrscheinlich Aethylmethylsulfid; letzteres läfst sich aber so nicht darstellen, da zu grofse Mengen von Alkohol als Lösungsmittel vorhanden sein müssen; befand sich bei diesem Versuche unter der kochenden alkoholischen Lösung noch ungelöste Verbindung, so bleibt diese fast ganz unverändert.

Die analytischen Resultate sind im Folgenden gegeben; die Quecksilberbestimmung ist durch Glühen mit kohlensaurem Natron und Wägen des metallischen Quecksilbers ausgeführt.

	1.*)	2.	3.
Angewandt	0,3245	0,1973	0,4215
Erhaltener schwefels. Baryt . .	0,2508	0,1494	—
Erhaltenes Jodsilber	0,2314	0,1356	—
Erhaltenes metallisches Silber .	0,0085	0,0076	—
Erhaltenes Quecksilber	—	—	0,1368.

	Gefunden				Berechnet nach d. Formel $\left(S\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}\right)_2, HgJ_2$:
	1.	2.	3.	Mittel	
C_6H_{16}	—	—	—	—	14,52
Schwefel	10,61	10,40	—	10,50	10,55
Jod	41,85	41,66	—	41,75	41,92
Quecksilber	—	—	32,45	32,45	33,01
					100,00.

*) Diese Analyse wurde schon früher, diese Annalen CXVI, 26, mitgetheilt, dabei aber für das gefundene Jodsilber statt 0,2314 aus Versehen 0,3643 gesetzt. Carius.

Aethylamylsulfid mit Quecksilberjodid gleicht der vorhergehenden Verbindung im Aeufseren, wie im chemischen Verhalten sehr; sie bildet gelbe Krystallblättchen ohne deutlich erkennbare Form; sie schmilzt leichter und löst sich reichlicher in siedendem Alkohol als der eben beschriebene Körper; beim Erhitzen für sich verhält sie sich diesem völlig analog, es destilliren Schwefel, Jod und Quecksilber enthaltende Flüssigkeiten, während das Thermometer zuletzt bis gegen 300° steigt. Durch Zerlegung der Verbindung mit Schwefelwasserstoff scheint hier die Darstellung des Aethylamylsulfides zu gelingen. Die Analyse der Verbindung gab folgende Resultate :

Angewandt	0,4358
Erhaltener schwefels. Baryt	0,2209
Erhaltenes Jodsilber	0,2100
Erhaltenes metallisches Silber	0,0078.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left(S\left|\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.\right)_2, HgS_2$:
$C_{14}H_{32}Hg$	—	55,72
Schwefel	8,77	8,91
Jod	35,47	35,37
		100,00.

Heidelberg, den 25. Februar 1861.

9. Ueber das Vorkommen des Metastyrols;

von *A. Kovalevsky.*

Die Umwandlung des Styrols in Metastyrol findet nach den Versuchen von Blyth und Hofmann*) nicht allein

*) Diese Annalen LIII, 297.

durch Einwirkung einer höheren Temperatur, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur und dann besonders an der Luft und im Lichte statt. Es liefs sich daher erwarten, dafs in dem flüssigen Storax des Handels ein Theil des ursprünglich vorhanden gewesenen Styrols in Form von Metastyrol vorhanden sei, und darin zum Theil der Grund liege, wefshalb der Gehalt des käuflichen Storax an Styrol so sehr variabel ist. Diese Vermuthung ist durch meine auf den Vorschlag des Herrn Dr. Carius angestellten Versuche vollkommen bestätigt. Zu den Versuchen diente undurchsichtiger flüssiger Storax, der bei dem ersten Versuche schon zur Entfernung des Styrols mit Wasser destillirt war; dieser Rückstand wurde mit kalter verdünnter Natronlauge nach der Angabe von Göfsmann von Zimmtsäure befreit, der dabei bleibende Rückstand mit kaltem Alkohol gemischt und der in der Ruhe gebildete harzige Bodensatz dann noch mehrmals mit starkem Alkohol ausgewaschen. Dabei bleibt eine fast schwarze feste Harzmasse, die nach dem Verdunsten des Alkohols in kleinen Mengen der Destillation unterworfen wird; die Masse schmilzt in der Retorte und liefert unter Aufschäumen ein farbloses, nach Styrol aber gleichzeitig terpentinartig riechendes Destillat; erhitzt man sehr rasch, so wird weniger von diesem erhalten und es bleibt mehr Kohle im Rückstande. Das Destillat wurde im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden einer Temperatur von 150 bis 200° ausgesetzt und dadurch endlich in eine beim Erkalten nur noch sehr zähflüssige, fast farblose Masse verwandelt; aus letzterer liefs sich durch Auswaschen mit Alkohol zuletzt in gelinder Wärme eine in allen Eigenschaften mit dem Metastyrol übereinstimmende Substanz abscheiden. — Bei einem zweiten Versuche war der flüssige Storax nicht erst mit Wasser destillirt, sondern direct mit Natronlauge behandelt worden; der dabei bleibende Rückstand wurde dann zuerst mit kaltem Benzol und um dieses wieder völlig

zu entfernen mit Alkohol ausgewaschen. Der Versuch lieferte das gleiche Resultat wie der erste. — Bei der Verbrennung des so erhaltenen Metastyrols nach dem Schmelzen, Pulvern und Trocknen über Schwefelsäure mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas gaben :

0,1958 Grm. desselben 0,6613 Kohlensäure und 0,1330 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel C_8H_8 :
Kohlenstoff	92,10	92,30
Wasserstoff	7,55	7,70
	99,65	100,00.

Die Menge des so vorkommenden Metastyrols scheint verschieden zu sein; bei dem ersten Versuch gaben 500 Grm. flüssiger Storax 8 Grm. reines Metastyrol, bei dem zweiten Versuch, wozu von einem anderen Kaufmann erhaltener Storax verwandt wurde, gaben 500 Grm. nahe 14 Grm. reines Metastyrol.

Bekanntlich haben Glenard und Boudault durch Destillation von Drachenblut Styrol erhalten; da nun dieses Harz keine Zimmtsäure zu enthalten scheint, so enthält es vielleicht Metastyrol fertig gebildet, welches dann bei der Destillation in Styrol verwandelt wird. Das Metastyrol hat in hohem Grade die physikalische Beschaffenheit eines sogenannten Harzes, und ich halte es für wahrscheinlich, dafs dasselbe einen Bestandtheil noch anderer sogenannter Harze ausmacht, vielleicht sogar wesentlich zu deren Zusammensetzung beiträgt.

10. Ueber eine neue Wasserstoffverbindung des Eisens *);

von *J. A. Wanklyn* und *L. Carius.*

Zinkäthyl wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Chloride und Jodide der Metalle Silber, Kupfer, Eisen und Nickel energisch ein; in allen diesen Fällen entwickeln sich sehr reichlich Gase, die aber nach der Natur der angewandten Metallverbindung verschiedene Zusammensetzung besitzen. Wir gingen von der Ansicht aus, dafs hierbei die folgenden Reactionen vorkommen könnten :

1. $(MeCl)_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + (MeC_2H_5)_2$,
2. $(MeCl)_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + Me_2 + (C_2H_5)_2$,
3. $(MeCl)_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + Me_2 + C_2H_4 + C_2H_6$,
4. $(MeCl)_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + (MeH)_2 + (C_2H_4)_2$.

Die durch Gleichung 1. bezeichnete Reaction konnten wir bei keiner der untersuchten Metallverbindungen nachweisen. Die Reactionen 2. und 3. finden statt bei Kupferjodür oder Kupferchlorid und bei Chlorsilber. Die Einwirkung des Zinkäthyls auf Eisenjodür und wahrscheinlich auch auf Nickelchlorür geht nach Gleichung 4. vor sich.

Kupferjodür, Cu_2J, dargestellt durch Fällung und sorgfältig getrocknet, oder *Kupferchlorid*, CuCl, erhalten durch Trocknen des auf nassem Wege dargestellten, zuletzt bei 220°, entwickeln in Berührung mit Zinkäthyl schon in der Kälte unter Erwärmung Gas. Wurde dabei die Erwärmung nicht vermieden, so zeigte sich das Gas bis nahe zur Hälfte von Schwefelsäureanhydrid absorbirbar, während der Rest

*) Ueber das Folgende wurde schon in der Sitzung des naturhistorisch-medicinischen Vereines zu Heidelberg vom 23. November 1860 Mittheilung gemacht. Carius.

im Eudiometer mit Sauerstoff explodirt sich als Aethylwasserstoff mit wenig Aethylgas zu erkennen gab. Die Menge des letzteren Gases nimmt aber zu, wenn die Reaction weniger heftig stattfindet; stellt man endlich den Versuch so an, dafs das Zinkäthyl mit seinem gleichen Volum reinen Aether vermischt zu dem unter Aether befindlichen Kupferchlorid gesetzt wird und kühlt man das Entwickelungsrohr in Eiswasser ab, so besteht das durch Waschen mit gewöhnlicher Schwefelsäure und Wasser von Aetherdampf befreite Gas, wie die eudiometrische Analyse bewies, aus Aethylgas, mit veränderlichen Mengen, bis zu 20 pC., Aethylen und Aethylwasserstoff. — Der Rückstand im Entwickelungsgefäfs besteht unabhängig von der Temperatur, bei der die Zersetzung stattfand, bei Anwendung von überschüssigem Zinkäthyl aus einem rothen Pulver, welches nach dem Auswaschen mit reinem Aether mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte kein Gas entwickelt und sich überhaupt wie metallisches Kupfer verhält. Kupferwasserstoff, dessen Bildung wir anfangs vermutheten, entsteht also bei dieser Reaction nicht.

Chlorsilber entwickelt mit Zinkäthyl selbst bei Anwendung eines starken Zusatzes von Aether sehr rasch und heftig Gase. Diese sind stets Gemenge von Aethylen mit Aethylwasserstoff und Aethylgas; der Rückstand besteht nach dem Auswaschen mit Aether aus metallischem Silber.

Die Darstellung des *Eisenjodürs*, Fe_2J_2, welches wir zu den folgenden Versuchen benutzten, geschah stets auf trockenem Wege; Eisenfeile wurde im gut bedeckten Porcellantiegel rasch zum Glühen erhitzt und dabei durch Eintragen kleiner Mengen Jod das Eisen möglichst vor Oxydation geschützt. Die Bildung des Eisenjodürs findet erst in der Glühhitze statt, weshalb erst, nachdem diese erreicht ist, gröfsere Mengen von Jod eingetragen werden; die geschmolzene Masse wird nun noch so lange erhitzt, bis sich an den

Rändern des Tiegeldeckels nur noch wenig Joddampf zeigt, und gut bedeckt erkalten gelassen *).

Bringt man zu Eisenjodür, welches sich in einem Entwickelungsrohr unter Aether befindet, überschüssiges, mit seinem gleichen Volum Aether verdünntes Zinkäthyl, so findet sogleich reichliche Gasentwickelung statt und die Temperatur der Mischung steigt um einige Grade. Die Gasentwickelung

*) Die glühend-flüssige Masse scheint nicht Eisenjodür, sondern wenigstens zum Theil eine höhere Jodverbindung zu sein. Sobald nämlich ihre Temperatur nur wenig unter die Glühhitze sinkt, entwickelt sie plötzlich grofse Mengen Joddampf; im Tiegel bleibt eine flüssige Masse, die nach dem Erkalten reines Eisenjodür als graue blätterige Masse darstellt. Wir glaubten anfangs, dafs die Entwickelung von Joddampf aus der geschmolzenen Masse vielleicht durch den Sauerstoff der Luft veranlafst würde, und um diesen ganz auszuschliefsen und die Menge des wieder ausgeschiedenen Jodes bestimmen zu können, stellten wir den Versuch in einer Glasröhre an. Die schwer schmelzbare Röhre enthielt in einer Kugel feinen Eisendraht, oder, bei späteren Versuchen, in Wasserstoffgas reducirtes metallisches Eisen; vor dieser Kugel befand sich eine zweite, die einen grofsen Ueberschufs von Jod enthielt. Die Röhre wurde mit trockener Kohlensäure gefüllt, der das Eisen enthaltende Theil derselben zum deutlichen Glühen erhitzt, der Kohlensäurestrom jetzt sehr verlangsamt, das Jod als Dampf über das Eisen geleitet, und während das ganze Rohr stark glühte, das überschüssige Jod durch Kohlensäure verdrängt und das Rohr an beiden Enden zugeschmolzen. Die halb geschmolzene Masse entwickelte, sobald sie aus dem Glühen kam, erhebliche Mengen Joddampf, der sich später zu Krystallen von Jod condensirte, wodurch also bestätigt wird, dafs sich in der hohen Temperatur ein *Eisenjodid* bildet, das bei niederer Temperatur wieder in *Eisenjodür* und freies Jod zerfällt. Der Versuch, die Zusammensetzung jenes Eisenjodides zu bestimmen, scheiterte jedoch an dem Umstande, dafs es nicht gelingt, alles Eisen vollständig zu verwandeln. Die Menge des unverändert bleibenden Eisens ist kleiner, wenn die Temperatur sehr hoch gesteigert wird, und ist sehr klein, wenn der Versuch im Porcellantiegel angestellt wird; im letzteren Falle wahrscheinlich, weil hier tropfbarflüssiges Jod mit dem metallischen Eisen in Berührung kommt.

wird etwas verlangsamt durch Abkühlung in Eiswasser, aber auch hier entwickelt sich ein bedeutendes Volum Gas. Das von verschiedenen Versuchen nach dem Waschen mit gewöhnlicher Schwefelsäure über Quecksilber aufgefangene Gas enthielt stets Aethylengas; wasserfreie Schwefelsäure absorbirte daraus bei drei verschiedenen Versuchen 64,95 pC., 71,23 pC. und 89,6 pC. Aethylengas, Bei den beiden ersten Versuchen war das Entwickelungsgefäfs nur auf 10 bis 15° erhalten, bei dem letzten Versuch aber auf 0 bis + 4° abgekühlt; es wird also bei sehr niederer Temperatur fast nur Aethylengas, bei höherer Temperatur noch andere Gase gebildet. Die Analyse dieser Gase vom ersten Versuch gab folgende Resultate :

Im Absorptionsrohr :

	Volum	°C.	Druck	Volum bei 0° u. 1^{m} Druck
Gas	98,97	16,0	0^{m},6405	59,88
Nach Absorption des Aethylens	38,05	14,4	0 ,5804	20,98

Das Gas enthielt daher 64,95 pC. Aethylengas; der Rest gab

im Eudiometer :

	Volum	°C.	Druck	Volum bei 0° u. 1^{m} Druck
Gas	51,65	14,6	0^{m},3428	16,81
Nach Zulassung von Luft	258,55	15,8	0 ,5444	133,06
Nach Zulassung von Sauerstoff	308,76	15,7	0 ,5965	174,17
Nach der Explosion . .	258,75	15,4	0 ,5492	134,52
Nach Absorption der Kohlensäure	216,98	15,6	0 ,5199	106,71
Nach Zulassung von Wasserstoff	318,13	15,4	0 ,6226	187,50
Nach der Explosion . .	264,91	15,4	0 ,5635	141,31

Der Entstehungsweise nach kann das Gas bestehen aus Aethyl und Aethylwasserstoff, denen sich, wie wir später

erfahren, Wasserstoffgas beimengen mufs. Da aber ein Gemenge von gleichen Volumen Aethylgas und Wasserstoffgas bei der Verbrennung mit Sauerstoffgas dieselben Resultate giebt, wie ein dem des Gemenges gleiches Volum Aethylwasserstoff, so läfst sich die Gegenwart des Aethyls durch diese Analyse noch nicht feststellen. Setzt man voraus, das Gas enthalte nur Aethylwasserstoff und Wasserstoffgas, so erhält man durch Rechnung :

Aethylwasserstoff	13,90	=	82,17
Wasserstoff	2,91	=	17,83
	16,81		100,00.

Da die Absorbirbarkeit des Wasserstoffs und Aethylwasserstoffs in absolutem Alkohol im Vergleich zu der des Aethylgases sehr gering ist, so wurde dem noch übrigen Rest des äthylenfreien Gases durch Schütteln mit luftleer gekochtem absolutem Alkohol der gröfste Theil des Aethylgases entzogen, der Alkohol mit der Pipette entfernt und dessen Dämpfe durch Waschen mit ausgekochtem Wasser fortgenommen. Das so behandelte Gas gab bei der Analyse folgende Resultate :

Im Eudiometer :

	Volum	°C.	Druck	Volum bei 0° u. 1^{m} Druck
Gas	20,56	15,1	0,3036	5,91
Nach Zulassung von Sauerstoff	66,83	14,5	0,3460	21,96
Nach der Explosion .	40,48	14,3	0,3230	12,42
Nach Absorption der Kohlensäure	29,63	13,9	0,3309	9,33

Nimmt man an, es sei alles Aethyl durch den Alkohol entfernt worden, so berechnet sich :

Aethylwasserstoff	26,12
Wasserstoff	73,88
	100,00.

Ein anderer Theil des äthylenfreien Gases, der noch nicht mit Alkohol behandelt war, wurde im Absorptiometer mit absolutem, luftleer gekochtem Alkohol behandelt; dabei absorbirten bei 10^0,5 C. und 0^m,750 Druck 1,51 CC. Alkohol aus 30,47 CC. angewandtem Gase 3,54 CC. Gas; da nun 1 Vol. Alkohol bei mittlerer Temperatur nur etwa 1,13 Vol. Aethylwasserstoff aber 18 Vol. Aethylgas absorbirt, so setzt dieser Versuch die Anwesenheit von Aethylgas in dem Gasgemenge aufser Zweifel.

Der nach beendeter Reaction im Entwickelungsgefäfs bleibende Rückstand zeigte nach völligem Auswaschen mit reinem Aether folgende Eigenschaften. Er stellt ein schwarzes, dem metallischen Eisen ähnliches Pulver dar, welches bei gelindem Erwärmen reines Wasserstoffgas entwickelt, sich aber bei gewöhnlicher Temperatur und bei Ausschlufs von Wasser unverändert aufbewahren läfst; in dieser Zersetzung beim Erwärmen ist ohne Zweifel die Erklärung für die Gegenwart des Wasserstoffs in dem bei der Darstellung des Körpers entwickelten Gase zu suchen. Uebergiefst man die Substanz mit destillirtem Wasser, so entwickelt sich ebenfalls Gas, ohne dafs Erwärmung dabei stattfände, und zwar ist die Menge des so entwickelten Gases um so gröfser, je sorgfältiger man bei der Darstellung der Substanz Erwärmung vermied; folgende Resultate der Analyse zeigen, dafs das Gas reines Wasserstoffgas ist.

	Volum	°C.	Druck	Volum bei 0° u. 1^m Druck
Gas	72,10	13,5	0^m,3575	24,56
Nach Zulassung von Sauerstoff	262,72	13,9	0 ,5531	138,28
Nach der Explosion . .	210,40	13,7	0 ,5053	102,41
Nach der Absorption der Kohlensäure . . .	209,59	13,9	0 ,5117	102,06

Diese Eigenschaft, bei gelindem Erwärmen oder in Berührung mit Wasser in der Kälte Wasserstoffgas zu entwickeln, kann nicht dem metallischen Eisen angehören; auch haben wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt, dafs durch Wasserstoff reducirtes metallisches Eisen in Berührung mit reinem Wasser auch beim Erwärmen auf 50 bis 60° kein Wasserstoffgas entwickelt. Jene Eigenschaften beweisen vielmehr vollkommen, dafs der schwarze Rückstand von der beschriebenen Reaction eine Verbindung von Eisen mit Wasserstoff ist; diese wird bei gelindem Erwärmen in Wasserstoffgas und metallisches Eisen zerlegt, in Berührung mit Wasser zu Eisenoxydul und Wasserstoff verwandelt; dafs hierbei wirklich Eisenoxydul gebildet wird, ergiebt sich daraus, dafs der Rückstand von der Behandlung mit Wasser sich in verdünnter Salzsäure fast ohne Gasentwickelung zu Eisenchlorür löst.

Die Versuche, die Zusammensetzung des *Eisenwasserstoffs* festzustellen, scheiterten daran, dafs derselbe stets mit metallischem Eisen gemengt erhalten wird, und dafs sowohl metallisches Eisen, wie der Eisenwasserstoff mit verdünnter Salzsäure oder mit Salzsäuregas Eisenchlorür und Wasserstoffgas bilden. Die einfachste Annahme würde sein, dafs der Eisenwasserstoff dem Eisenchlorür correspondirend zusammengesetzt sei, in 1 Mol. wahrscheinlich Fe_2H_2; dann müfste Chlorwasserstoffgas mit dem Eisenwasserstoff genau sein gleiches Volum Wasserstoffgas entwickeln, nach der Gleichung :

$$Fe_2H_2 + (ClH)_2 = Fe_2Cl_2 + H_4,$$

während metallisches Eisen nur ein halbes Volum des Chlorwasserstoffgases an Wasserstoffgas entwickelt. Behandelten wir nun in einem Rohr von bekanntem Inhalt überschüssigen Eisenwasserstoff mit Chlorwasserstoffgas, so bildete sich Wasserstoffgas, dessen Volum sich zu dem des angewandten

Chlorwasserstoffgases bei gleichem Druck und Temperatur wie 70,5 und wie 86,2 zu 100 verhielt.

Die grofse Leichtigkeit, womit der Eisenwasserstoff sich selbst mit Wasser umsetzt, scheint ihn besonders geeignet zu machen, um in Verbindungen Sauerstoff oder Chlor u. s. w. durch Wassertoff zu ersetzen. Wir sind beide mit dahin gehörigen Versuchen beschäftigt.

Heidelberg, den 25. Februar 1861.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Lemberg.

6. Beiträge zur Kenntnifs der phenylschwefligen und der Phenylschwefelsäure;

von *August Freund.*

(Aus den Sitzungsberichten der k. k. Academie zu Wien mitgetheilt.)

Vor einiger Zeit mit der Untersuchung des galizischen Steinöls beschäftigt*), hatte ich durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf dasselbe krystallisirbare schwefelhaltige Säuren erhalten, und aus letzteren in Wasser lösliche Barytsalze dargestellt, deren Zusammensetzung es wahrscheinlich machte, dafs diese der betreffenden Gruppe von Körpern der Phenylreihe angehören.

*) Diese Annalen CXV, 19.

Um hierüber Gewifsheit zu erlangen, sah ich mich genöthigt, vorerst die Producte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylwasserstoff und Phenylalkohol einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, da die bekannten Angaben meinen Zwecken nicht genügten.

Als einen kleinen Beitrag zur Kenntnifs dieser Verbindungen erlaube ich mir, die Resultate dieser Untersuchung gesondert zu veröffentlichen.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylwasserstoff.

Reiner Phenylwasserstoff (durch Destillation von Benzoësäure mit Kalk erhalten), bei 82° C. siedend und bei + 3° C. vollkommen erstarrend, wurde anfänglich mit dem gleichen Volum concentrirter reiner Schwefelsäure in einer mit Glasstöpsel verschliefsbaren Flasche zusammengebracht und bei *gewöhnlicher Temperatur* unter öfterem Umschütteln mit derselben in Berührung gelassen. Nach einigen Tagen hatte sich ein Theil des Phenylwasserstoffs gelöst. Als die Menge des letzteren nur noch wenig sich verminderte, wurde er abgehoben, mit frischen Mengen Schwefelsäure zusammengebracht und damit fortgefahren, bis die ganze angewandte Quantität des Phenylwasserstoffs in Lösung gegangen war *).

Das stark saure und noch theilweise unveränderte Schwefelsäure enthaltende, nur schwach gelb gefärbte Product der wechselseitigen Einwirkung beider Substanzen löste sich beim Verdünnen mit Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit. Dabei wurde weder Gasentwickelung, noch das Auftreten von schwefliger Säure bemerkt.

---

*) Mitscherlich's Angabe (Pogg. Ann. XXXI, 284), dafs es ihm nicht gelungen sei, Phenylwasserstoff mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure zu verbinden, dürfte ihren Grund darin haben, dafs die angewandte Schwefelsäure nicht die hinlängliche Concentration hatte.

Phenylschwefligsaures Baryum. — Die mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnte saure Lösung wurde mit reinem kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand neuerdings in Wasser gelöst, vom abgeschiedenen kohlensauren Baryt abfiltrirt und bis zu einer gewissen Concentration verdunstet, gab beim Erkalten ein in schönen weifsen durchsichtigen perlmutterglänzenden Blättchen oder Tafeln krystallisirendes Salz. Die überstehende Mutterlauge lieferte bei weiterem Eindampfen bis auf den letzten Tropfen dasselbe Salz in vollkommen reinem Zustande, so dafs ein Umkrystallisiren unnöthig war *). Die so erhaltenen Krystalle sind in Alkohol nur wenig löslich, und zwar um so weniger, je stärker derselbe ist. An der Luft verändern sie sich nicht, wohl aber im Exsiccator über Schwefelsäure, wo sie schon nach kurzer Zeit undurchsichtig werden und nach und nach ihr Krystallwasser abgeben. Für die Analysen I bis IV wurde im Exsiccator getrocknetes, für V und VI lufttrockenes Salz verwendet.

I. 0,5510 Grm. gaben nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure 0,2840 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,7060 Grm. gaben 0,3622 Grm. (durch Ausfällen mit Schwefelsäure) schwefelsauren Baryt.

III. 0,5202 Grm. gaben 0,6099 Grm. Kohlensäure und 0,108 Grm. Wasser **).

IV. 0,5300 Grm. gaben 0,6207 Grm. Kohlensäure und 0,113 Grm. Wasser.

---

*) Gerhardt (Traité de Chimie) sagt, dafs Phenylwasserstoff in concentrirter Schwefelsäure sich auflöse und beim Erwärmen phenylschweflige Säure sich bilde. — Zur Bildung der letzteren bedarf es aber des Erwärmens nicht, wie aus Obigem hervorgeht.

**) Sämmtliche Substanzen wurden in Platin- oder Porcellanschiffchen mit Kupferoxyd, bei eingeschaltetem Bleihyperoxydrohr, im Sauerstoffstrome verbrannt.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	31,93	—	—	31,97	31,94
H_5	5	2,22	—	—	2,31	2,37
Ba	68,5	30,38	30,31	30,17	—	—
S	32	14,19	—	—	—	—
O_3	48	21,28	—	—	—	—
	225,5	100,00.				

V. 1,1389 Grm. verloren bei 100° 0,0437 Grm. Wasser, entsprechend 3,837 pC.

VI. 0,2963 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1476 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 29,29 pC. Baryum.

Die Formel 2 ($C_6H_5BaSO_3$) + H_2O verlangt in 100 Theilen 3,838 Wasser und 29,20 Baryum.

Phenylschwefligsaures Kupfer. — Dieses Salz wurde durch Zerlegung einer Lösung des Barytsalzes mit einer Lösung von reinem Kupfervitriol dargestellt; das Filtrat (welches das Kupfersalz mit überschüssig zugesetztem Kupfervitriol enthielt) wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, die Lösung vom ungelösten Kupfervitriol abfiltrirt, hierauf der Alkohol abdestillirt und das Salz aus Wasser krystallisirt. Beim Erkalten einer heifs concentrirten wässerigen Lösung, ebenso aus Weingeist, erhält man es in grofsen tafelförmigen, jedoch sehr dünnen lichtblauen Krystallen, welche sich an der Luft nicht verändern. Bei freiwilligem Verdunsten einer wässerigen Lösung wurde es in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten *). Von diesen letzteren wurde ein Theil zur Analyse verwendet.

I. 0,4758 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,5166 Grm. Kohlensäure und 0,196 Grm. Wasser.

---

*) Herr Dr. Handl war so gütig, die krystallographischen Messungen an diesen und anderen in der Folge zu beschreibenden Krystallen vorzunehmen, und wird seine Resultate demnächst gesondert veröffentlichen.

Berechnet für die Formel $C_6H_5CuSO_3 + 3H_2O$		Gefunden
C	29,66	29,61
H	4,53	4,58.

Bei einer Bestimmung des Krystallwassers verloren 0,8042 Grm. des lufttrockenen Salzes auf 180° C. erhitzt 0,179 Grm., entsprechend 22,26 pC. Wasser; die obige Formel verlangt 22,25 pC.

Phenylschwefligsaures Silber, durch Zerlegen einer Lösung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Silber erhalten, bildet schöne tafelförmige Krystalle, welche in Wasser und Weingeist löslich sind. Die Silberbestimmungen deuten auf einen Gehalt von 8 Molecülen Krystallwasser auf 1 Molecul phenylschwefligsauren Silbers.

I. 0,4646 Grm. gaben mit Salzsäure ausgefällt 0,1593 Grm. Chlorsilber, entsprechend 25,81 pC. Silber.

II. 0,6546 Grm. gaben ebenso 0,2273 Grm. Chlorsilber, entsprechend 26,17 pC. Silber.

Im Mittel der beiden Bestimmungen wurde demnach 25,99 pC. Silber gefunden, während die Formel $C_6H_5AgSO_3 + 8H_2O$ 26,41 pC. verlangt.

Phenylschweflige Säure. — Diese wurde auf bekannte Weise durch Zerlegen einer Lösung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des vom Schwefelkupfer getrennten Filtrates bis zur Syrupconsistenz dargestellt. Die Säure krystallisirt in sehr zerfliefslichen feinen Nadeln.

Zerlegung der phenylschwefligen Säure bei höherer Temperatur. — Als eine wässerige Lösung der Säure der Destillation unterworfen wurde, destillirte anfänglich ohne Entwickelung eines Geruches reines Wasser über; erst als der Inhalt der Retorte Syrupconsistenz angenommen hatte, begann bei weiterem Erhitzen eine Zerlegung. Es zeigten sich alsbald im Destillate Tropfen einer auf Wasser schwimmenden

Flüssigkeit. Später destillirte eine zum Theil im Halse der Retorte, zum Theil in der Vorlage erstarrende Substanz; aufserdem wurde der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar und als Rückstand blieb, jedesmal je nach der Dauer und der Stärke des Erhitzens, entweder eine dickliche schwarze Flüssigkeit, oder eine leichte glänzende Kohle.

Das Mengenverhältnifs zwischen der flüssigen und der festen Substanz hängt von der angewandten Temperatur ab. Ich hatte nämlich zu wiederholten Malen zu bemerken Gelegenheit, dafs sich bei allmäligem Erhitzen im Oel- oder Metallbade eine gröfsere Menge der flüssigen Verbindung bildet; dagegen entsteht bei raschem Erhitzen über freiem Feuer die flüssige Substanz in verschwindend kleiner Menge, in gröfserer der feste Körper.

Phenylwasserstoff. — Die durch Zerlegung der phenylschwefligen Säure erhaltene ölige Flüssigkeit hatte den Geruch des Phenylwasserstoffs, starkes Lichtbrechungsvermögen, siedete bei 82° C. und erstarrte bei + 3° C. vollkommen. Das sind die Eigenschaften des Phenylwasserstoffs.

Sulfobenzid. — Die feste schwefelhaltige Substanz wurde wiederholt mit heifsem Wasser gewaschen und schliefslich mehrere Male aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Dieselbe ist in kaltem Alkohol verhältnifsmäfsig schwer löslich, leicht löslich aber in kochendem, und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen weifsen durchsichtigen rhombischen Blättchen. Auch Aether löst sie. Kocht man sie mit Wasser, so trübt sich letzteres beim Erkalten und allmälig scheidet sich eine kleine Menge der Substanz in sehr feinen verfilzten Nadeln aus, während das Wasser fast nichts mehr davon gelöst enthält. Weder durch verdünnte noch durch concentrirte Kalilauge wird sie selbst beim Kochen merklich verändert. Erwärmte mäfsig concentrirte Salpetersäure löst die Substanz auf, beim Erkalten krystallisirt sie wieder unver-

ändert heraus. Durch ganz concentrirte Salpetersäure wird dieselbe in ein gelbes, in Wasser untersinkendes Oel verwandelt. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisirten völlig weifsen Substanz wurde bei 128° C. gefunden.

0,1980 Grm. gaben 0,4840 Grm. Kohlensäure und 0,0843 Grm. Wasser.

	Berechnet für $(C_6H_5)_2SO_2$	Gefunden
C	66,05	66,67
H	4,59	4,73.

Wie aus den Eigenschaften und der Zusammensetzung ersichtlich, ist diese Substanz mit der von Mitscherlich zuerst dargestellten und von ihm Sulfobenzid benannten identisch. Da jedoch von mir der Schmelzpunkt höher liegend gefunden wurde, als ihn Mitscherlich *) und später Gericke **) angegeben, und es mir aufserdem vorgekommen war, dafs eine unreinere Substanz schon bei dem Siedepunkte des Wassers schmolz, so war zu vermuthen, dafs die genannten Chemiker den Schmelzpunkt einer nicht vollkommen reinen Substanz bestimmt hatten. Um diefs zu constatiren, wurde das Sulfobenzid nach Mitscherlich's Methode durch Auflösen von Phenylwasserstoff in einem Gemenge von rauchender und wasserfreier Schwefelsäure dargestellt. Nachdem es mit Wasser vollkommen ausgewaschen war, wurde es aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle hatten dieselbe Form, wie die durch Zerlegung der phenylschwefligen Säure erhaltenen. Ein Theil *a* wurde nach dem Trocknen geradezu geschmolzen, in ein Capillarröhrchen aufgesaugt und zur Schmelzpunktsbestimmung verwendet. Da Mitscherlich zur Reinigung seines Sulfobenzids dasselbe nach dem Umkrystallisiren noch einer Destillation unterworfen hat, so

*) Pogg. Ann. XXXI, 308 (bei 100° C.).

**) Diese Annalen C, 207 (bei 115° C.).

wurde ein anderer Theil (*b*) der umkrystallisirten Substanz ebenfalls destillirt (um zu sehen, ob durch Destillation dieselbe nicht etwa theilweise zerlegt und dadurch ihr Schmelzpunkt herabgedrückt werde), und dann erst auf den Schmelzpunkt untersucht. Es erwies sich hierbei, dafs die Schmelzpunktsbestimmungen von *a* und *b* sowohl unter sich, als auch mit dem für meine Substanz gefundenen Schmelzpunkt übereinstimmten *), dafs mithin der Schmelzpunkt des sogenannten Sulfobenzids wirklich höher liegt, als ihn die genannten Chemiker angeben. Ebenso sprechen die übereinstimmenden Schmelzpunkte der destillirten und der nichtdestillirten Substanz dafür, dafs durch Destillation dieselbe nicht verändert werde. Was den Erstarrungspunkt anbelangt, so konnten weder bei der aus phenylschwefliger Säure, noch bei jener durch Einwirkung von Phenylwasserstoff auf wasserfreie Schwefelsäure entstandenen Substanz bei den wiederholten Versuchen übereinstimmende Resultate erzielt werden. Für die auf erstere Weise erhaltene Substanz wurde derselbe einmal bei 105, das andere Mal bei 102,5, und für die auf letztere Art entstandene nichtdestillirte Substanz bei 100, 107,5 und 92, für die destillirte bei 97° C. gefunden, ungeachtet die beiden ersten Versuchsreihen jede mit einer und derselben Parthie der Substanz in demselben Röhrchen ausgeführt wurden. Offenbar hängt der Erstarrungspunkt von noch nicht genau ermittelten Umständen ab; so viel geht jedoch aus den Versuchen hervor, dafs er weit tiefer als der Schmelzpunkt liegt.

Neben Phenylwasserstoff und Sulfobenzid fand sich im wässerigen Destillate schweflige Säure, wenig Schwefelsäure

*) Für *a* wurde der Schmelzpunkt bei 128°,5 C., für *b* bei 129° C. gefunden.

und phenylschweflige Säure, welche letztere durch Analyse ihres Barytsalzes erkannt wurde.

Die phenylschweflige Säure spaltet sich demnach beim Erhitzen entweder in Phenylwasserstoff und Schwefelsäure, indem ein Molecul Wasser aufgenommen wird, und zwar nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Phenylschweflige Säure}}{C_6H_6SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Phenyl-wasserstoff}}{C_6H_6} + \underset{\text{Schwefel-säure,}}{SO_4H_2}$$

oder in Sulfobenzid und Schwefelsäure nach der Gleichung :

$$2\,(C_6H_6SO_3) = \underset{\text{Sulfobenzid.}}{(C_6H_5)_2SO_2} + SO_4H_2$$

Nebenher geht eine secundäre Zerlegung unter Abscheidung von Kohle und schwefliger Säure *).

---

*) Nimmt man in dem hypothetischen Schwefligsäurehydrat dasselbe Radical wie in der Schwefelsäure an, und schreibt dasselbe, wie diefs mehrere Chemiker thun, mit der rationellen Formel :

$$\left.\begin{matrix} H \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\}O,$$

so wäre dasselbe als das intermediäre Aldehyd der zweibasischen Schwefelsäure zu betrachten (wie man die Glyoxylsäure als intermediäres Aldehyd der Glycolsäure ansieht), wonach die phenyl-, methyl- und äthylschweflige Säure und die s. g. Aether der schwefligen Säure intermediäre Ketone, das s. g. Sulfobenzid, bezeichnender Phenylosulfon oder Sulfuryldiphenyl, das eigentliche Phenyl-Keton der Schwefelsäure vorstellen würden, wie diefs aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich wird :

$$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2$$

Schwefelsäure

$$\left.\begin{matrix} H_{''} \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\}O$$

intermediäres (erstes) Aldehyd, das hypothet. Schwefligsäurehydrat

$$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\}$$

eigentliches Aldehyd unbekannt.

$$\left.\begin{matrix} H \\ SO_2'' \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}O$$

Phenylschweflige Säure

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_2'' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O$$

s. g. schwefligs. Aethyläther

$$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}\right\}$$

s. g. Sulfobenzid (Phenylosulfon) eigentliches Keton.

intermediäre Ketone.

Phenylschwefelsaure Salze.

Phenylschwefelsaures Baryum wurde auf gewöhnliche Weise, durch Neutralisiren eines Gemenges von Phenylschwefelsäure und überschüssiger Schwefelsäure (erhalten durch Mischen von Phenylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure) mit kohlensaurem Baryt, Eindampfen und Umkrystallisiren des Salzes dargestellt. Zur Feststellung der Reinheit desselben wurde es analysirt.

I. 0,8751 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,4208 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 28,27 pC. Baryum. Das wasserfreie Salz verlangt 28,36 pC.

II. 0,6717 Grm. des lufttrockenen Salzes ergaben 0,286 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0,7968 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,7742 Grm. Kohlensäure und 0,2208 Grm. Wasser.

	Berechnet für $2(C_6H_5BaSO_4)+3H_2O$	Gefunden II.	Gefunden III.
C	26,82	—	26,49
H	2,98	—	3,08
Ba	25,51	25,04	—

Phenylschwefelsaures Kupfer. — Eine Lösung des Barytsalzes wurde mit Kupfervitriollösung zerlegt, die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung zur Trockne verdunstet, das trockene Salz in Weingeist gelöst, vom ungelösten Kupfervitriol abfiltrirt, hierauf der Alkohol verdampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Aus der concentrirten grünen Lösung krystallisirte ein grünlich-blaues luftbeständiges Salz *a*, welches auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen und dann umkrystallisirt wurde. Die dunkelgrüne Mutterlauge wurde durch weiteres Eindampfen concentrirt; beim Erkalten krystallisirte ein grünes luftbeständiges Salz *b*, welches auch durch wiederholtes Umkrystallisiren immer in *grünen* Krystallen erhalten wurde. Aus einer mäfsig concentrirten, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstenden Lö-

sung des Salzes *a* krystallisirte dasselbe Salz in ziemlich langen, aber verhältnifsmäfsig dünnen Prismen. Als ich aber dieselben bis auf wenige kleine, jedoch schön ausgebildete, aus der Mutterlauge entfernt hatte, bildeten sich in derselben über Nacht (wahrscheinlich in Folge einer Temperaturerniedrigung) grofse dicke wohl ausgebildete Tafeln von der Farbe des Kupfervitriols, welche sich bei längerem Verbleiben in der Mutterlauge noch vergröfserten. (Durch Wiederauflösen eines Theils und Krystallisirenlassen konnten dieselben in Krystallen des Salzes *a* erhalten werden.) Dieselben (*c*) unterschieden sich von denen des Salzes *a* aufser durch die Farbe auch noch durch die Eigenschaft, der Luft ausgesetzt sehr leicht zu verwittern, wobei die Krystalle weifs und undurchsichtig wurden.

Salz *a*. I. 1,002 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren auf 170° C. erhitzt 0,2086 Grm., entsprechend 20,82 pC. Wasser.

II. 0,8262 Grm. desselben (lufttrockenen) Salzes gaben 0,1285 Grm. Kupferoxyd.

III. 0,7395 Grm. desselben Salzes gaben 0,7434 Grm. Kohlensäure, 0,3055 Grm. Wasser und 0,1100 Grm. im Schiffchen zurückgebliebenes Kupferoxyd *).

	Berechnet für $C_6H_5CuSO_4 + 3H_2O$	Gefunden II.	Gefunden III.
C	27,83	—	27,42
H	4,25	—	4,59
Cu	12,25	12,42	11,88.

Salz *b*. 0,5793 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,6333 Grm. Kohlensäure, 0,2065 Grm. Wasser und 0,0935 Grm. im Schiffchen zurückgebliebenes Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_6H_5CuSO_4 + 2H_2O$	Gefunden
C	29,91	29,66
H	3,74	3,96
Cu	13,17	12,89.

*) Bei der Analyse der Kupfersalze blieb das Kupfer, wie ich mich überzeugt hatte, als reines Kupferoxyd, ohne jede Spur von Schwefel, zurück.

Salz *c.* 0,7428 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,6780 Grm. Kohlensäure, 0,3400 Grm. Wasser und 0,1015 Grm. im Schiffchen zurückgebliebenes Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_6H_5CuSO_4 + 5\,H_2O$	Gefunden
C	24,43	24,89
H	5,09	5,08
Cu	10,76	10,91.

Phenylschwefelsaures Kobalt, in ähnlicher Weise wie das Kupfersalz dargestellt, bildet schöne, in Wasser und Weingeist lösliche luftbeständige Krystalle, von der Farbe des neutralen schwefelsauren Kobaltoxyduls. Die Krystalle verändern sich auch im Exsiccator nicht. Bei 100° C. geben sie schon einen Theil ihres Krystallwassers ab (19 pC.), indem sie zugleich violett werden. Auf 180° C. erhitzt geben sie ihr sämmtliches Krystallwasser ab.

I. 0,3321 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren auf 170 bis 180° C. erhitzt 0,0875 Grm., entsprechend 26,35 pC. Wasser.

II. 0,4336 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,4195 Grm. Kohlensäure und 0,1850 Grm. Wasser.

Die Formel $C_6H_5CoSO_4 + 4\,H_2O$ verlangt :

		Gefunden	
		I.	II.
C	26,23	—	26,38
H	4,74	—	4,74
Procente Krystallwasser	26,23	26,35.	

Phenylschwefelsaures Nickel, wie das vorige erhalten, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in prachtvollen smaragdgrünen luftbeständigen Krystallen, welche auch in Alkohol löslich sind. Entwässert hat es eine kanariengelbe Farbe.

I. 0,8017 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 210° C. 0,2145 Grm., entsprechend 26,76 pC. Wasser.

II. 0,9413 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,9151 Grm. Kohlensäure und 0,4058 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5NiSO_4 + 4\,H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	26,22	—	26,52
H	4,73	—	4,79
Krystallwasser	26,22	26,76.	

Phenylschwefelsaures Kali krystallisirt in kleinen weifsen seideglänzenden Krystallen, welche lufttrocken 17,06 pC. Kalium enthalten, in Wasser und Weingeist löslich sind. Phenylschwefelsaures Kali von der Formel $C_6H_5KSO_4 + H_2O$ verlangt 16,96 pC. Kalium.

Phenylschwefelsaures Silber ist sehr leicht in Wasser und ebenso in Alkohol löslich und krystallisirt defshalb schwer und in undeutlichen warzenförmigen Krystallen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab eine Zusammensetzung, wie sie dem wasserfreien Salz entspricht.

Phenylschwefelsaure Magnesia, durch Neutralisation der reinen Säure mit kohlensaurer Magnesia erhalten, bildet weifse nadelförmige, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle, deren Zusammensetzung nicht ermittelt wurde.

Phenylschwefelsäure wurde in ähnlicher Weise wie die phenylschweflige durch Zerlegen des Kupfersalzes *a* mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung wurde nur so weit erhitzt, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff entwichen war. Hierauf wurde ein Theil derselben unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure concentrirt. Als die Lösung syrupdick geworden, krystallisirte die Säure in feinen weifsen Nadeln; nach kurzer Zeit wurde jedoch die anfangs nur schwach gelbliche Mutterlauge braun, indem sie sich zugleich in einen Krystallbrei verwandelte. Beim Auflösen der Masse in Wasser wurde eine vollkommen klare braune Lösung erhalten, welche, neuerdings über Schwefelsäure gebracht, wieder krystallinisch erstarrte; nebenbei machte sich ein schwacher Geruch nach Phenylalkohol bemerkbar.

Bei der Destillation einer frisch bereiteten Lösung der Säure destillirte ein schwach gelblich gefärbtes, nach Phenylalkohol riechendes Wasser, und später kam ein im Wasser untersinkendes Oel, welches an seinem Geruch, der Eigen-

schaft, einen mit Salzsäure befeuchteten und wieder getrockneten Fichtenspan blau zu färben, und mit Salpetersäure behandelt Pikrinsäure zu geben, als Phenylalkohol erkannt wurde. Auch hier, wie bei der Destillation der phenylschwefligen Säure, blieb in der Retorte ein kohliger Rückstand und es entwickelte sich schweflige Säure.

Der Hauptsache nach zerlegt sich demnach hierbei die Phenylschwefelsäure in Phenylalkohol und Schwefelsäure nach der Gleichung: $C_6H_6SO_4 + H_2O = C_6H_6O + SO_4H_2$.

Schweflige Säure und Kohle treten als secundäre Zersetzungsproducte auf.

Umwandlung des Glycerins in Propylenglycol und des Aethylenglycols in Aethylalkohol;

von *A. Lourenço* *).

Vergleicht man die Formeln solcher Alkohole von verschiedener Atomigkeit, welche gleich viel Kohlenstoffatome enthalten, z. B. den Propylalkohol, das Propylenglycol und das Glycerin, so bemerkt man, dafs sie aus demselben Kohlenwasserstoff C_3H_8 und einer wachsenden Anzahl von Sauerstoffatomen bestehen. Merkwürdiger Weise läfst das Zutreten von je einem weiteren Atom Sauerstoff je ein weiteres Atom Wasserstoff durch Radicale ersetzbar werden, wie diefs durch folgende Zusammenstellung verdeutlicht wird **):

*) Compt. rend. LII, 1043. Vgl. A. W. Hofmann in diesen Annalen Suppl. I, 172. *D. R.*

**) Auf diese Beziehungen hat schon Wurtz aufmerksam gemacht; vgl. Compt. rend. XLIII, 481 (diese Annalen C, 120).

$C_3H_8O = \overset{C_3H_7}{H}\}O$; $C_3H_8O_2 = \overset{C_3H_6}{H_2}\}O_2$; $C_3H_8O_3 = \overset{C_3H_5}{H_3}\}O_3$.

Propylalkohol Propylenglycol Glycerin.

Aehnliche Thatsachen sind für eine grofse Zahl chemischer Verbindungen bekannt, so z. B. für die Essigsäure und die Glycolsäure, für die Propionsäure und die Milchsäure, für die Benzoësäure und die Oxybenzoësäure u. s. w. Das aus denselben Folgende läfst sich allgemein so aussprechen :

Das Zutreten oder das Wegtreten von 1 Atom Sauerstoff zu irgend einer Verbindung vermehrt oder vermindert die Atomigkeit derselben um eine Einheit *).

Wenn dieser Betrachtungsweise gemäfs die Atomigkeit der Verbindungen das Resultat eines bestimmten Verhältnisses zwischen ihren Bestandtheilen ist, so mufs die Atomigkeit mit diesem Verhältnisse selbst sich ändern; für die oben genannten Alkohole mufs die Möglichkeit der Umwandlung des einen in einen anderen, durch Zusatz oder Wegnahme von Sauerstoff, vorhanden sein. Um durch neue Versuche diesen wichtigen Punkt der Theorie fester zu stützen, habe ich Untersuchungen in der Richtung unternommen, einmal das Glycerin zu Propylenglycol umzuwandeln, und dann, das Aethylenglycol in Aethylalkohol überzuführen; eine einfache Reaction liefs beide Resultate erzielen.

Der einfach-chlorwasserstoffsaure Glycerinäther ist von dem Propylenglycol nur dadurch in seiner Zusammensetzung unterschieden, dafs in dem ersteren 1 At. Chlor an der Stelle von 1 At. Wasserstoff in dem letzteren enthalten ist; ähnliche Beziehungen finden statt zwischen den einfach-chlorwasserstoffsauren Aetherarten der Glycole und den entsprechenden einatomigen Alkoholen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

---

*) Der Analogie nach läfst sich annehmen, dafs für Schwefel, Selen und Tellur dasselbe gilt wie für Sauerstoff.

$C_3H_7ClO_2$ Einfach-chlorwasserstoffs. Glycerinäther	$C_3H_8O_2$ Propylenglycol
C_3H_7ClO Einfach-chlorwasserstoffs. Propylenglycoläther	C_3H_8O Propylalkohol
C_2H_5ClO Einfach-chlorwasserstoffs. Aethylenglycoläther.	C_2H_6O Aethylalkohol.

Wenn man nun auf diese chlorwasserstoffsauren Aetherarten Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser einwirken läfst, so können sie durch umgekehrte Substitution, indem der Wasserstoff im Entstehungszustand an die Stelle des Chlors tritt, in die eben genannten Alkohole umgewandelt werden.

Umwandlung des Glycerins zu Propylenglycol. — Bringt man einfach-chlorwasserstoffsauren Glycerinäther, der mit seinem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, mit überschüssigem Natriumamalgam zusammen und läfst das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur, unter zeitweisem Umschütteln, in einem Kolben stehen, so zersetzt sich das Natriumamalgam langsam unter Entwickelung von etwas Wasserstoff und reichlicher Ausscheidung von Chlornatrium. Die Einwirkung ist nach zwei bis drei Tagen vollendet; dann erschöpft man den Inhalt des Kolbens mit starkem Alkohol, filtrirt, neutralisirt die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure und unterwirft sie der Destillation, erst im Wasserbad und dann im Oelbade. Wenn der Alkohol und das Wasser übergegangen sind, steigt das Thermometer rasch, und zwischen 180 und 190° destillirt eine klare ölige Flüssigkeit, welche geruchlos ist, süfs schmeckt, mit Wasser und mit Alkohol sich nach jedem Verhältnifs mischt, und in Aether etwas löslich ist. Die Analysen dieser Flüssigkeit führen zu der Formel $C_3H_8O_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$; dieselbe ist das Propylenglycol von Wurtz.

Es liefs sich hoffen, dafs der zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycerinäther in ganz entsprechender Weise Propylalkohol geben möge, gemäfs der Gleichung :

$$C_3H_8O = C_3H_6OCl_2 + H_2 - Cl_2,$$

aber einerseits erschwert die Unlöslichkeit dieses Aethers in Wasser die Einwirkung, und andererseits zersetzt das sich bildende Alkali den zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycerinäther schon in der Kälte unter Bildung von Epichlorhydrin, welches bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser Allylalkohol und andere Substanzen, auf die ich nächstens zurückzukommen denke, bildet.

Mit mehr Erfolg wird sich gewifs, wie man aus dem Folgenden schliefsen kann, die Umwandlung des einfach-chlorwasserstoffs. Propylenglycoläthers zu Propylalkohol versuchen lassen.

Umwandlung des Aethylenglycols zu Aethylalkohol. — Diese Umwandlung geht in derselben Weise vor sich, wie die des Glycerins zu Propylenglycol. Wird einfach-chlorwasserstoffs. Glycoläther mit seinem halben Volum Wasser verdünnt und bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung eines Ueberschusses von Natriumamalgam überlassen, so geht er in Aethylalkohol über. (Bei höherer Temperatur ist der Verlauf der Reaction ein anderer und alsdann bildet sich vorzugsweise Aethylenoxyd.) Nach beendigter Einwirkung destillirt man das Product im Wasserbad; das Destillat zeigt nach Beseitigung des Wassers mittelst kohlensauren Kali's und Entwässern über Aetzbaryt die Eigenschaften und die Zusammensetzung des gewöhnlichen Alkohols, und um die Identität der aus dem einfach-chlorwasserstoffsauren Glycoläther erhaltenen Flüssigkeit mit Aethylalkohol aufser allen Zweifel zu setzen, wurde die erstere in äthylschwefelsauren Baryt und in gewöhnliches Aldehyd umgewandelt.

Die hier besprochene Reaction läfst eine grofse Zahl wichtiger Verbindungen voraussehen, aber sie bietet namentlich unter dem theoretischen Gesichtspunkt Interesse. Man kann in der That aus dem Vorhergehenden schliefsen, dafs die jetzt in der Wissenschaft angenommenen Radicale, so bequem sie sind um die chemischen Functionen und die Metamorphosen der Körper ausdrücken zu lassen, in dem chemischen Molecul selbst keine reale Existenz haben, wie diefs schon Gerhardt hervorhob. So können einem und demselben Radical in zwei Verbindungen, je nach dem Kohlenwasserstoff von welchem es abstammt, verschiedene Atomigkeiten zukommen; das Radical C_3H_5 (Glyceryl) z. B. ist dreiatomig im Glycerin, welches sich von dem Kohlenwasserstoff C_3H_8 unter Zutritt von 3 At. Sauerstoff ableitet, während dieselbe Atomgruppe einatomig ist in dem Allylalkohol, welcher sich von dem Kohlenwasserstoff C_3H_6 unter Zutritt von 1 At. Sauerstoff ableitet. Die für die Ueberführung des Allylalkohols in Glycerin und umgekehrt angewendeten Reactionen unterstützen diese Betrachtungsweise.

Auf Grund der Analogieen kann man schon jetzt behaupten, dafs von dem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} an, welcher die obere Grenze zu sein scheint, eine Reihe von Kohlenwasserstoffen existirt, deren Glieder eine absteigende arithmetische Progression, mit der Differenz H_2, bilden; jedes Glied der Reihe kann sicherlich durch Zutritt von 1, 2 oder 3 At. Sauerstoff einen Alkohol, ein Glycol und ein Glycerin bilden. Die physikalischen Eigenschaften einiger dieser Körper können ohne Zweifel der Isolirung derselben in den Weg treten, wenn sich dieselben auch der Analogie nach vorhersehen lassen.

Ueber das Atomgewicht des Siliciums, nebst einigen Bemerkungen über Atomgewichte;

von *J. Schiel.*

Die im Folgenden mitgetheilte Atomgewichtsbestimmung des Siliciums ist vor ziemlich geraumer Zeit gemacht, ihre Mittheilung jedoch durch zufällige Umstände verhindert worden. Sie wird indessen immer noch als eine Controle anderweitiger Bestimmungen dienen können.

Chlorsilicium, das in einem Glaskügelchen eingeschmolzen war, wurde durch Zerbrechen des Kügelchens in einem verschlossenen Gefäfs unter mit etwas Ammoniak versetztem Wasser zersetzt. Nach der Zersetzung reagirte die Flüssigkeit noch schwach alkalisch; sie wurde mehrere Tage lang stehen gelassen, sodann bis nahe zum Sieden erhitzt, wieder einige Zeit stehen lassen, filtrirt und die fast vollständig abgeschiedene Kieselsäure ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde das Chlor durch eine mit Salpetersäure versetzte Silberlösung gefällt und das Chlorsilber mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen. Bei zwei Bestimmungen lieferten 0,6738 und 1,3092 Grm. Chlorsilicium beziehungsweise 2,277 und 4,418 Chlorsilber, woraus sich für das Atomgewicht des Siliciums die Durchschnittszahl 28,01 ergiebt. Auch aus der Dampfdichte des Chlorsiliciums (5,939) und des Fluorsiliciums (3,57) ergiebt sich für das Atomgewicht des Siliciums dieselbe Zahl, indem für diese Verbindungen nur die Formeln $SiCl_4$ und SiF_4 zu der Dampfdichte stimmen. Das Silicium ist daher wie das *Zinn* und das *Titan* vieratomig oder vierwerthig. Eine weitere Bestätigung der Richtigkeit der Atomgewichtszahl 28,01 wird man ohne Zweifel in der specifischen Wärme des Siliciums finden. Eine Untersuchung der Verbindungen des Siliciums mit Aethyl u. s. w.

setzte ich bis auf Weiteres aus, als die Hrn. Frankland und Duppa (in diesen Annalen CXV, 3[illegible]) ankündigten, dafs sie mit einer ähnlichen Untersuchung beschäftigt seien. Die Existenz derartiger Verbindungen habe ich indessen festgestellt.

Es ist meines Wissens bis jetzt nicht klar genug hervorgehoben worden, dafs in Beziehung auf das Product A × c von spec. Wärme c in Atomgewicht A die einfachen Körper in zwei wohl unterschiedene Gruppen zerfallen. Die erste dieser Gruppen mit dem Product A × c = 3,35 (annähernd) umfafst die *gasförmigen* Elemente, z. B. :

	Atomg. A	Spec. Wärme c	A × c
Sauerstoff	16	0,2182	3,39
Wasserstoff	1	3,4046	3,40
Stickstoff	14	0,2440	3,41
Chlor	35,5	0,1214	4,29
Brom	80	0,0552	4,41;

die zweite umfafst die *flüssigen* und *festen* einfachen Körper, das Product A × c ist hier = 6,6 (annähernd), z. B. :

	A	c	A × c
Jod	127	0,05412	6,87
Brom	80	0,08432 0,1109	6,74 8,87
Kalium	39,2	0,16955	6,61
Schwefel	32	0,2026	6,48
Arsen	75	0,0814	6,10
Aluminium	27,5	0,2143	6,00
Eisen	56	0,1138	6,37
Cadmium	112	0,0567	6,35
Zink	65	0,0955	6,20.

Dafs bei den flüssigen und festen Elementen das Product A × c doppelt so grofs ist, als bei den gasförmigen, hat vielleicht darin seinen Grund, *dafs die spec. Wärme eines einfachen Körpers im gasförmigen Zustande* nur halb so grofs ist, als im flüssigen und festen Zustande. Bei dem Brom, dem einzigen in dieser Beziehung untersuchten Elemente, ist diefs in der That der Fall. Es ist die spec. Wärme des Broms

im flüssigen Zustande 0,1109
im gasförmigen Zustande 0,0552;

auch beim Wasser und Schwefelkohlenstoff findet ein ähnliches Verhältnifs statt.

Dafs die thermischen Atomgewichte die empfehlenswerthesten sind, kann wohl gegenwärtig nicht mehr geleugnet werden; sie stimmen am besten zu den chemischen und physikalischen Thatsachen und lassen sich daher sowohl aus dem chemischen wie aus dem physikalischen Verhalten der Körper mit grofser Consequenz ableiten. Dafs das Atomgewicht des Sauerstoffs durch die Zahl 16 auszudrücken ist, wird gegenwärtig von keiner Seite bestritten, wenn die Zahl 8 auch noch von vielen Chemikern gebraucht wird. Es folgt aber hieraus unmittelbar, dafs die Thonerde durch die Formel Al_2O_3 auszudrücken ist, in welcher Al den Werth 27,5 hat; diefs ist aber das thermische Atomgewicht des Aluminiums. Eine weitere Bestätigung erhält diese Zahl durch die Dampfdichte 18,6 des Bromaluminiums, aus welcher sich für diese Verbindung die Formel Al_2Br_6 ergiebt, in welcher Al ebenfalls 27,5 bedeutet. Wollte man für Al die Zahl 13,7 gebrauchen, so müfste das Bromaluminium Al_4Br_6 geschrieben werden, wozu sich wohl kein Chemiker verstehen wird. Es folgt aber hieraus, dafs die entsprechenden Eisenverbindungen Fe_2O_3 und Fe_2Br_6, und dafs das Atomgewicht des Eisens 56 ist *). Das thermische Atomgewicht 53,6 des Chroms wird

*) Das wasserfreie schwefelsaure Eisenoxydul und der Eisenalaun sind hiernach

$$\left.\begin{matrix}(\overset{''}{S}O_2)_2\\ \overset{''''}{Fe_2}\end{matrix}\right\}O_4, \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}(\overset{''}{S}O_2)_4\\ Fe_2\\ K_2\end{matrix}\right\}O_8 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}(\overset{''}{S}O_2)_2\\ \overset{'''}{Fe}\\ \overset{'}{K}\end{matrix}\right\}O_4$$

zu schreiben. In dem Oxydulsalze haben die 2 At. Eisen den einen ihrer drei Verwandtschaftswerthe gegen einander ausgeglichen.

durch die Dampfdichte 5,5 der Chlorchromsäure, deren Formel $CrCl_2O_2$ ist, bestätigt. Auch die thermische Atomgewichtszahl 200 des Quecksilbers läfst sich, wie Cannizzaro zuerst gezeigt hat, aus der Dampfdichte der Verbindungen dieses Metalls ableiten.

Aus der Dampfdichte

6,7 des Quecksilbers (Bineau) und
3,94 des Cadmiums (Deville u. Troost)

scheint fast hervorzugehen, dafs nicht blofs beim Quecksilber (Cannizzaro), sondern *bei den Metallen überhaupt*, wenigstens bei den *geradwerthigen*, Atom und Molecul einerlei ist, denn man hat wegen $\frac{M}{28,9} = D$

$28,9 \times 6,7$ = Atom- und Moleculargewicht des Quecksilbers
$28,9 \times 3,94$ = Atom- und Moleculargewicht des Cadmiums.

Das Arsen würde sich dann in dieser wie in mancher anderen Beziehung von den eigentlichen Metallen unterscheiden.

Es lohnt der Mühe, zu untersuchen, ob die electrolytischen Aequivalentzahlen als Controle der thermischen Atomgewichtszahlen dienen können. Die neueren Untersuchungen von Buff haben nun ergeben, dafs 1 Aequivalent Electricität, d. i. diejenige Electricitäsmenge, welche 1 Aeq. = 32 Th. Kupfer aus schwefelsaurem Kupferoxyd ausfällt, die folgenden Verbindungen zu trennen vermag (H = 100, Cu = 32, O = 8, Cl = 35,5) :

Cu_2Cl	in	Cu_2	und	Cl
Hg_2O	in	Hg_2	„	O
HgCl	in	Hg	„	Cl.

In thermischen Atomzahlen ausgedrückt, vermag daher die Electricitätsmenge, welche 1 Atom = 64 Kupfer aus einem Molecul schwefelsaurem Kupferoxyd ausscheidet, zu trennen (Hg = 200, O = 16, Cu = 64) :

2 CuCl in Cu_2 und Cl_2
Hg_2O in Hg_2 „ O
$HgCl_2$ in Hg „ Cl_2.

Demnach zerlegt 1 Aeq. Electricität :

2 Mol. Kupferchlorür,
1 „ Quecksilberoxydul,
1 „ Quecksilberchlorid,

indem aus diesen Verbindungen *nur äquivalente Mengen Sauerstoff und Chlor* abgeschieden werden. Es geht hieraus zugleich hervor, dafs wir mit dem electrolytischen Gesetze noch nicht hinreichend bekannt sind, um die Werthigkeit aller Atome darnach bestimmen zu können.

In Beziehung auf das Product M × c von Moleculargewicht in spec. Wärme mögen einige Bemerkungen hier eine Stelle finden. Dafs dieses Product bei analogen Verbindungen gleich ist, ist häufig hervorgehoben worden; man hat indessen hierbei Substitutionen einfacher Körper durch zusammengesetzte Radicale wenig berücksichtigt. Vergleicht man in Beziehung auf M × c folgende gasförmige Verbindungen unter einander :

			M	c	M × c
1.	Wasser	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	18	0,475	8,65
2.	Schwefelwasserstoff	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$	34	0,2423	8,24
3.	Alkohol	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	46	0,4513	20,76
4.	Aether	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	74	0,481	35,60
5.	Essigäther	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	88	0,4008	35,27
6.	Schwefeläther	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$	90	0,4005	35,05,

so bemerkt man, dafs durch Substitution von $(C_2H_5)_2$ für H_2 das Product M × c der ersten dieser Verbindungen um eben so viel erhöht wird, als das der zweiten Verbindung. Mit anderen Worten, es verhält sich das Wasser in dieser

Beziehung zum Aether, wie der Schwefelwasserstoff zum Schwefeläther. Durch Vertretung von 1 H in $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ durch das zusammengesetzte Radical C_2H_5 wird M × c nahezu um eben so viel erhöht, als durch weitere Vertretung von H in $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ das Product M × c der letzteren Verbindung erhöht wird, d. h. es steht in Beziehung auf M × c das Wasser zu dem Alkohol fast in demselben Verhältnifs, wie letzterer zu dem Aether. Die Verbindungen 4, 5 und 6 sind in so ferne gleich zusammengesetzt, als sie durch Vertretung eines einfachen Körpers durch einen einfachen (Θ durch S) oder eines zusammengesetzten Radicals durch ein analog zusammengesetztes entstehen; auch ist bei ihnen das Product M × c fast vollkommen gleich. Dasselbe wird ohne Zweifel beim Alkohol und Mercaptan stattfinden. Eine vielseitige genaue Kenntnifs dieser Verhältnisse, verbunden mit der Kenntnifs der Spannkräfte der Dämpfe u. s. w., wird es einst möglich machen, die chemischen Vorgänge, wenigstens die weniger complicirten, als Bewegungserscheinungen aufzufassen, und eine mechanische Theorie der chemischen Verwandtschaft aufzustellen.

Untersuchungen über die Platin-Metalle;

von Prof. *Wolcott Gibbs* zu New-York*).

Erste Abhandlung.

§ 1. — Das Material, welches den Gegenstand der gegenwärtigen Untersuchung abgab, wurde hauptsächlich aus dem

*) Aus dem American Journal of Science and Arts, January 1861 mitgetheilt.

Probiramt der Vereinigten-Staaten und der Münze zu Philadelphia erhalten; ich verdanke es gröfstentheils der gütigen Vermittelung der Herren Dr. Torrey und Prof. Bache. Die Herren Cornelius zu Philadelphia haben mir auch freigebig etwa 600 Gramm sibirisches Osmium-Iridium zur Verfügung gestellt — eine Zugabe, welche mir eine grofse Hülfe gewesen ist und für welche ich denselben meinen Dank ausspreche.

Die Proben, welche ich von der Münze zu verschiedenen Zeiten bekam und welche verschiedenen Processen unterworfen gewesen waren, waren in ihrem Ansehen sehr verschieden. Bisweilen war das Erz an deutlichen Blättchen etwas weifser, wie das sibirische Osmium-Iridium; in einer Probe dieser Sorte entdeckte Herr Dr. Genth wahrnehmbare Krystalle des rhomboëdrischen Systems. Andere Proben glichen einem feinen grauen metallischen Sande, wogegen wiederum andere (die aus dem Abfall des Probiramts erhalten waren) das Ansehen eines schweren grauen Pulvers zeigten. Beinahe alle diese Erze enthielten mehr oder weniger Eisen mechanisch beigemengt, welches mittelst des Magnets ausgezogen oder mittelst Säuren aufgelöst werden konnte. Besonders wirkte Königswasser heftig auf einige Proben ein, aus denen es sowohl Theile der Platin-Metalle als auch das Eisen auflöste und sogar auf das Osmium-Iridium einwirkte, wobei Entwickelung von freier Osmiumsäure wahrnehmbar war. In Californien ist das Erz, so viel ich weifs, fast immer mit Gold vermischt, von welchem es natürlich unmöglich durch Waschen zu befreien ist. In dem Probiramt zu New-York wird das Gold mit seiner zweifachen Gewichtsmenge Silber geschmolzen, wobei das Osmium-Iridium sich auf dem Boden absetzt. Wenn die Goldlegirung abgegossen ist, bleibt eine Masse zurück, die beinahe alles Osmium-Iridium, das dem Golde beigemengt war, enthält.

Diese Masse wird mehrmals mit Silber geschmolzen und die letzten Spuren des Silbers und des Goldes endlich durch Behandlung mit Salpetersäure und Königswasser und durch darauffolgendes Waschen entfernt. Das Osmium-Iridium wird an die Fabrikanten von Goldfedern verkauft, welche die äufserst harten Theilchen herausziehen, die als Spitzen der Federn dienen; das Uebrige wird an das Probiramt zurückgeschickt. Die so erhaltene Menge des Osmium-Iridiums überschreitet kaum ein paar Unzen auf eine Million Dollars, und viele Goldproben sind ganz frei davon. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs, sobald diese Metalle praktische Anwendung finden, gröfsere Quantitäten des Erzes zu erlangen sein werden.*)

Die Dichtigkeit des californischen Osmium-Iridiums variirt bedeutend bei verschiedenen Proben. Eine aus grofsen nicht glänzenden Tafeln bestehende Probe, auf welche jedoch

---

*) Dr. Torrey hat mir freundlichst folgende Notizen über die Californischen Osmium-Iridium-Erze gegeben. „In den ersten Jahren nach Gründung des Probiramts der Vereinigten-Staaten überstieg das Verhältnifs des Osmium-Iridiums nicht $^1/_2$ Unze auf 1 Million Dollars. Nachher nahm das Verhältnifs schnell zu, bis auf durchschnittlich 7 oder 8 Unzen auf 1 Million Dollars. Dann verminderte es sich während einiger Jahre, war aber im letzten eben so grofs, wie früher. Diese Unterschiede hängen von der veränderlichen Zusammensetzung des ursprünglichen Goldes und der fortwährenden Entdeckung neuer Minen ab. — Die Osmium-Iridium-Körner, die für Federn geeignet sind, sind rundlich und derb, ohne zu blättern, wenn sie geschlagen oder erhitzt werden. Sie scheinen eine von den platten tafelförmigen Krystallen verschiedene Zusammensetzung zu haben. Ihre Menge beträgt gewöhnlich nicht mehr als $^1/_{10}$ der ganzen Legirung, aber sie steigt zuweilen bis zu $^1/_5$. Die sorgfältig ausgesuchten Körner, welche die Goldfeder-Fabrikanten benutzen, sind so klein, dafs 10,000 bis 15,000 auf eine Unze gehen. Die besten sind wenigstens 250 Dollars auf die Unze werth, und ein Cubikzoll, welcher 11 Unzen gleich sein mag, ist 2750 Dollars werth."

Königswasser ein wenig eingewirkt hatte, besafs bei der Bestimmung nach Rose's Methode ein specifisches Gewicht von 19,352. Aber man kann auf solche Bestimmungen keine sicheren Schlüsse gründen, weil, wie Berzelius meint, die verschiedenen Tafeln oder Körner wahrscheinlich sehr verschiedene Zusammensetzung haben.

Nach G. Rose wechselt die Dichtigkeit des sibirischen Erzes zwischen 19,3 und 21,1. Dr. Torrey fand unter den Tafeln des californischen Erzes einige, die sich unter dem Hammer dehnbar zeigten; diese waren wahrscheinlich Platin-Iridium. Gewöhnlich aber sind diese Tafeln nicht dehnbar; einige von bleigrauer oder bläulicher Farbe werden durch das von den Goldfeder-Fabrikanten gebrauchte Schleifpulver kaum angegriffen. Die Farbe der Tafeln liegt zwischen Silberweifs und Dunkelgrau.

§ 2. — Die Aufschliefsung der Erze des Iridiums, des Osmiums u. s. w. und die Trennung der verschiedenen Platin-Metalle von einander, gilt bekanntlich für eines der schwierigsten Probleme, mit welchen der Chemiker zu thun hat. Obwohl die Untersuchungen von Wollaston, Berzelius, Wöhler u. A. viel Licht auf diesen Gegenstand geworfen haben, und Claus besonders viel in seiner Arbeit „Beiträge zur Chemie der Platin-Metalle" gethan hat, um die chemische Geschichte dieser Gruppe von den Irrthümern seiner Vorgänger zu befreien; so habe ich doch gefunden, dafs manches zu thun übrig geblieben ist, besonders in Betreff des californischen Erzes, welches sich von dem sibirischen durch einen gröfseren relativen Gehalt an Ruthenium unterscheidet. Schon dieser Unterschied bedingt eine ganz verschiedene Behandlung der Erze. Während des Verlaufs der Untersuchung, welche ich unternommen habe, habe ich Gelegenheit gehabt, an einer beträchtlichen Quantität Materials fast alle Aufschliefsungs-Methoden der Osmium-Erze u. s. w., welche bis

dahin angewendet sind, zu prüfen. Die Erfahrungen, die ich mit grofsem Aufwand von Zeit und Arbeit gemacht habe, will ich hier so genau als möglich beschreiben, in der Hoffnung, dafs sie Anderen, die späterhin über denselben Gegenstand arbeiten wollen, nützlich sein möchten.

F.remy's *) neueste Methode besteht darin, das Erz in einem Luft- oder Sauerstoffstrome bei Rothglühhitze zu rösten. Unter diesen Umständen wird das Osmium zum gröfsten Theil als Osmiumsäure fortgeführt, während die anderen Metalle mehr oder weniger vollständig oxydirt werden. Die Masse, aus welcher das Osmium entfernt worden ist, wird dann mit Salpeter geschmolzen, worauf das rückständige Osmium durch Destillation mit Salpetersäure getrennt wird. Fremy gibt eine Methode für die Trennung der anderen Metalle von einander, welche diese jedoch nicht im reinen Zustande liefern kann. Die Trennung des Osmiums durch Röstung hat unzweifelhaft den Vortheil, reine Osmiumsäure in gröfserer Quantität bei Anwendung einer kleinen Menge Materials zu geben. Andererseits ist dieser Procefs nicht auf alle Varietäten des Osmium-Iridiums anwendbar, weil trotz der Anwendung der Röstung nicht alles Osmium entfernt wird, und defshalb eine oder mehrere darauffolgende Schmelzungen mit kräftigen oxydirenden Reagentien nicht zu umgehen sind. In Betreff des Iridiums, Rhodiums und Rutheniums ist es, wie Claus empfiehlt, besser, gleich durch Schmelzen mit Salpeter und caustischem Kali zu oxydiren. Bei einem Versuche, welchen ich anstellte, um Fremy's Methode zu prüfen, und bei welchem ich californisches Erz in Form eines feinen grauen Sandes anwendete und zur vollen Weifsgluth in einem Porcellanrohre erhitzte, erlangte ich nach längerem Erhitzen nur wenig Osmiumsäure; das Rohr verstopfte sich und zer-

*) Compt. rend. XXXVIII, 1008.

brach, und ich fand nach dem Erkalten, dafs das Erz wirklich geschmolzen war und eine graue Masse darstellte, welche die Form des Rohres, in welchem sie geschmolzen war, besafs. Diese Masse glich auf dem Bruche dem feinkörnigen Gufseisen; sie war an den Theilen des Bruches zunächst der Oberfläche sehr hart und deutlich krystallinisch. Da die breiten Blättchen des californischen Osmium-Iridiums über der Lampe mit doppeltem Luftzuge nicht schmelzbar sind, war dieses Resultat ganz unerwartet, und es mufs ohne Zweifel der grofsen Quantität Eisen, welche das Erz enthielt, zugeschrieben werden.

In einem 1835 veröffentlichten Aufsatz schlug Persoz*) vor, das Osmium-Iridium so zu behandeln, dafs man die Metalle erst in Sulfide überführte. Das Erz wird mit kohlensaurem Natron und Schwefel gemischt und dann in einen stark erhitzten irdenen Tiegel eingetragen. Der Tiegel wird sodann zur Weifsgluth erhitzt und nach dem Erkalten zerschlagen. Nach Persoz besteht der Inhalt des Tiegels aus drei Lagen, von welchen die unterste fast alle Sulfide der Platin-Metalle enthält. Die beiden unteren Lagen werden deshalb mit Wasser behandelt, um die alkalischen Sulfide aufzulösen, und die zurückbleibende Masse sodann mit Quecksilberoxyd erhitzt, wobei — nach Persoz — das Iridiumoxyd zurückbleibt, während Osmiumoxyd und metallisches Quecksilber verjagt werden.

Weifs und Döbereiner**) bestätigen die Resultate Persoz's in Betreff der Ueberführung der Platin-Metalle in Sulfide. Sie empfehlen, nach Entfernung der Sulfide des Natriums und Eisens durch Waschen mit Wasser und Salzsäure die Metallsulfide mit kohlensaurem Natron und Salpeter zu

*) Ann. chim. phys. LV, 210 (diese Annalen XII, 12; XVI, 204).

**) Diese Annalen XIV, 15.

schmelzen, um gleichzeitig den Schwefel und die Platin-Metalle zu oxydiren. Nach diesem Verfahren ist das Erz durch zwei Operationen fast vollständig aufgeschlossen.

Bei Wiederholung dieser Versuche mit californischem Erz erhielt ich dieselben Resultate in Betreff der Bildung der Metallsulfide. Nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Salzsäure und Wasser blieb eine grauliche krystallinische Masse zurück, welche selbst kochendem Königswasser widerstand und keinen Geruch nach Osmiumsäure bemerken liefs. Diese Masse wurde jedoch heftig angegriffen beim Schmelzen mit caustischem Kali, zu welchem Salpeter vorsichtig zugegeben war, oder durch eine Mischung von kohlensaurem und salpetersaurem Kali; dieser Procefs konnte jedoch nur im Kleinen ausgeführt werden, wegen des heftigen Steigens. Chlorgas hat bei Rothglühhitze keine wahrnehmbare Wirkung auf das Gemenge der Sulfide.

Die der Schmelzung der gemischten Sulfide mit oxydirenden Agentien entgegenstehenden Schwierigkeiten könnte man jedoch leicht durch eine vorhergehende Reduction derselben zu den Metallen überwinden. Diefs wird am Einfachsten erreicht nach einer Methode, die mir Herr Dr. Genth vorgeschlagen hat; sie besteht darin, die Sulfide mit einem kleinen Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure zur Trockne einzudampfen und dann schwach zu glühen. Es bleibt ein grauer metallischer Schwamm zurück, welcher alle Platin-Metalle neben einer geringen Quantität Eisen enthält. Derselbe ist leicht zu einem feinen Pulver zu zerreiben und kann alsdann nach Claus' Methode, welche ich weiter unten beschreiben werde, vollständig oxydirt werden. Königswasser wirkt auf dieses Metall-Gemenge nur äufserst wenig ein, und ich habe es unmöglich gefunden, mittelst dieser Säure eine wahrnehmbare Spur Platin auszuziehen.

Diese Methode liefert, wenn sorgfältig ausgeführt, gute Resultate, ist aber nicht frei von Unbequemlichkeiten. Erstens mufs die Behandlung des Gemenges von Sulfiden mit Schwefelsäure häufig zweimal wiederholt werden, um die vollständige Ueberführung der Sulfide in Metalle sicher zu erreichen. Ferner ist die Einwirkung einer Mischung von caustischem Kali und Salpeter bei höherer Temperatur auf die fein zertheilte metallische Masse heftig und nicht ohne Gefahr. Man kann jedoch die Gefahr vermeiden, wenn man erst Salpeter und Kali zusammenschmilzt, und dann erst, nachdem das Aufschäumen ganz aufgehört hat, nach und nach den Metallschwamm in den Tiegel einträgt; nach jedem frischen Zusatz mufs man die nun eintretende Reaction abwarten. Meiner Meinung nach ist die vorherige Ueberführung der Platin-Metalle in Sulfide und die darauffolgende Reduction zu Metall umständlicher und zeitraubender, als die directe Aufschliefsung des Erzes durch Schmelzen mit einer oxydirenden Mischung.

Versuche, welche ich anstellte, das Erz mit Stahl, Phosphor, Arsenik und Natrium zusammen zu schmelzen, lieferten keine wirklich werthvollen practischen Resultate. Man kann allerdings eine Legirung mit Stahl durch Schmelzen bei hoher Temperatur erhalten. Säuren lösen das Eisen aus dieser Legirung langsam auf, und lassen die Platin-Metalle in Form eines schwarzen Pulvers zurück, welches zwar von Königswasser angegriffen, aber nicht ganz aufgelöst wird. Dieser Procefs ist jedoch langwierig und die Resultate sind nicht befriedigend. *)

---

*) Als ich obiges schon geschrieben hatte, erschienen die ausführlichen Arbeiten Deville's und Debray's über die Platin-Metalle (Ann. chim. phys. [3] LVI, 385; diese Annalen CXIV, 78). Ich bin nicht im Stande gewesen, die von diesen Chemikern angegebenen Trennungs- und Oxydationsmethoden des Osmium-

Wöhler's*) Methode, das Osmium-Iridium aufzuschliefsen, besteht darin, dafs man feuchtes Chlorgas über das mit Kochsalz gemischte und in einem Glas- oder Porcellanrohre zum schwachen Glühen erhitzte Erz leitet. Diese Methode ist für die Analyse unschätzbar und giebt sehr befriedigende Resultate, wenn man mit kleinen Quantitäten arbeitet. In allen Fällen jedoch mufs dieser Procefs mehrmals wiederholt werden, um das Erz in eine lösliche Form umzuwandeln. Andererseits ist es nicht zu bezweifeln, dafs diese Methode mit Vortheil sich im Grofsen anwenden liefse, wenn man Porcellangefäfse von der richtigen Gröfse und Form bekommen könnte. Solche Gefäfse könnten in Form eines langen flachen Ellipsoïdes gemacht werden, welches an jedem Ende mit weiten Röhren von einigen Zollen Länge versehen wäre. Kein Schmelzverfahren mit oxydirenden Agentien gleicht Wöhler's Methode an Eleganz, weil kein Eisen oder andere Verunreinigungen, die durch die Processe selbst erst hineingebracht werden, nachher beseitigt zu werden brauchen.

Fritzsche und Struve**) behandeln das Erz mit einer Mischung von gleichen Theilen Kalihydrat und chlorsaurem Kali, wodurch eine mehr oder weniger vollständige Oxydation bewirkt wird, ohne wahrnehmbare Entwickelung von Osmiumsäure. Die für diesen Procefs nöthige Temperatur ist nicht hoch, aber grofse Gefäfse sind nöthig, da die Mischung zuerst stark steigt. Diese Methode scheint mir keinen merklichen Vortheil vor der von Claus zu haben, welche aufserdem weniger kostspielig ist und mit kleineren Gefäfsen ausgeführt werden kann.

Iridiums zu wiederholen, denke es mir aber möglich, dafs die Zertheilung des Erzes durch Schmelzen mit Zink einfacher sein könnte als die, welche ich oben beschrieben habe.

*) Pogg. Annalen XXXI, 161.

**) Journ. für pract. Chemie XXXVII, 483.

Claus'*) Methode, um das Erz aufzuschliefsen, besteht darin, dafs man eine Mischung von 1 Theil Erz mit 1 Th. caustischem Kali und 2 Th. Salpeter eine Stunde lang bei Rothglühhitze schmilzt. Die geschmolzene Masse wird auf einen Stein ausgegossen und nach dem Erkalten in kleine Stücke zerschlagen oder gepulvert; dann in eine Flasche gebracht, welche mit kaltem Wasser gefüllt wird, und 24 Stunden der Ruhe überlassen. Die klare tief orangerothe Lösung von osmium- und rutheniumsaurem Kali wird alsdann mittelst eines Hebers abgezogen und die schwarze zurückbleibende Masse nochmals auf dieselbe Weise ausgewaschen. Die fein zertheilte oxydirte unlösliche Masse kann jetzt von dem unangegriffenen Erze durch Schlämmen mit Wasser getrennt werden, wo das schwerere Erz sich zuerst absetzt. Das Unangegriffene wird dann zum zweitenmal mit Kali und Salpeter geschmolzen und wie vorher behandelt. Claus behauptet, dafs er im Stande gewesen ist, auf diese Weise das sibirische Osmium-Iridium in zwei Operationen vollständig aufzuschliefsen.

Mit dem rohen californischen Erze ist mir diefs nicht immer gelungen, selbst wenn es fein zertheilt war. Im Gegentheil blieb auch nach drei oder vier auf einander folgenden Schmelzungen gewöhnlich eine grofse Quantität einer schwarzen Masse zurück, die in Königswasser unlöslich war. Bei einem Versuch mit 500 Grm. des Erzes wurden nur 200 Grm. durch zwei Schmelzungen mit Kali und Salpeter löslich gemacht. Ich wende jetzt die Claus'sche Methode mit verschiedenen Modificationen an, welche ich als nothwendig betrachte. Das Erz, welches gewöhnlich sehr unrein ist, wird zuerst mit seinem dreifachen Gewichte getrockneten kohlensauren Natrons geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird

*) Beiträge zur Chemie der Platin-Metalle. Dorpat 1854.

nach dem Erkalten mit heifsem Wasser behandelt, um die löslichen Theile zu entfernen, und alsdann werden die leichteren Theile von dem schweren unangegriffenen Erze durch Schlämmen getrennt. Auf diese Weise kann der gröfste Theil der Kieselsäure und anderer vorhandener Verunreinigungen entfernt werden. Eine vorgängige Reinigung dieser Art ist nicht unerläfslich nothwendig, und wenn das Erz aus Tafeln oder gröfseren Körnern besteht, kann sie ganz weggelassen werden; sie ist jedoch sehr wünschenswerth, wenn das Erz ein feines Pulver ist, und erleichtert die nachherige Wirkung der oxydirenden Mischung bedeutend. Claus empfiehlt die Reinigung des Erzes durch Kochen mit einer Lösung von caustischem Kali. Es ist gewifs, dafs ein viel gröfserer Theil des Erzes durch zwei nach einander folgende Schmelzungen mit Kali und Salpeter aufgeschlossen wird, wenn eine Reinigung durch Schmelzen mit Soda und Waschen vorhergegangen ist. Durch Abschneiden des obersten Theiles einer Quecksilberflasche bekommt man einen Tiegel, in welchem 600 Grm. des Osmium-Iridiums mit Kali und Salpeter wie oben angegeben geschmolzen werden können. Es tritt hierbei gar kein oder nur ein geringes Steigen ein, und wenn es eintritt kann man ihm leicht durch Umrühren mit einem eisernen Stab Einhalt thun. Keine wahrnehmbare und gefahrbringende Quantität Osmiumsäure wird während dieses Processes entwickelt. Auf diese Weise habe ich 1500 Grm. des Erzes in ein paar Stunden in drei nach einander folgenden Operationen verarbeitet.

Claus' Methode, aus der geschmolzenen Masse das Ruthenium und Osmium abzuscheiden, leidet an einem doppelten Nachtheil. Erstens ist die Quantität des Wassers, deren man zur Lösung bedarf, sehr grofs, und die darauffolgende Behandlung der sehr verdünnten Lösung bei der Destillation mit Säuren langwierig und auch sehr grofse Retorten erfordernd.

Sodann ist es auf diesem Wege unmöglich, sich dem Einflusse der Osmiumsäuredämpfe zu entziehen, besonders bei Ueberführung der Lösung aus einem Gefäfs in's andere. Ich ziehe defshalb folgenden Procefs vor, welcher in Betreff der Sicherheit und Annehmlichkeit Nichts zu wünschen übrig läfst. Die geschmolzene Masse wird mit einem Hammer zerschlagen und in ein reines eisernes Gefäfs gebracht; ein gewöhnliches flaches Kochgefäfs mit langem Stiele entspricht diesem Zwecke sehr gut. Kochendes Wasser, welches $^1/_{10}$ seines Volumens starken Alkohol enthält, wird dazu gegeben, und das Ganze so lange über freiem Feuer gekocht, bis die geschmolzene Masse vollständig zergangen ist. Das osmiumsaure Kali wird hierdurch zu osmigsaurem Kali ($KOsO_4$) reducirt, während das ruthensaure Kali vollständig zersetzt wird, indem sich das Ruthenium als schwarzes Pulver absetzt, — wahrscheinlich als ein Gemenge von RuO_2 und Ru_2O_3 oder der Hydrate dieser Oxyde. Es ist vortheilhaft, nach einiger Zeit die überstehende Flüssigkeit mit den leichteren Theilen des Oxyds zu decantiren und ein zweitesmal mit einer frischen Mischung von Alkohol und Wasser kochen zu lassen. Man erhält so eine Lösung von osmigsaurem Kali, eine grofse Quantität schwarzer Oxyde und ein schweres grobes schwarzes Pulver. Dieses letztere besteht hauptsächlich aus unzersetztem Erz mit einer geringen Quantität Iridiumoxyd u. a., aus Blättchen von Eisenoxyd, die aus dem Tiegel stammen, und, wenn das Erz vorher nicht gereinigt war, aus den Verunreinigungen des Erzes selbst. Das gröfsere specifische Gewicht des Rückstandes macht es sehr leicht, die Mischung des schwarzen Oxyds mit der Lösung des osmiumsauren Kali's und der Alkalisalze abzugiefsen. Diese Lösung sammt dem aufgeschlämmten Pulver wird in ein Becherglas gegossen und absetzen gelassen. Das schwere schwarze Pulver, das in dem eisernen Gefäfs zurückbleibt, wird sodann über dem Feuer

völlig getrocknet und zum zweitenmal mit Kali und Salpeter geschmolzen und die geschmolzene Masse genau so wie zuvor behandelt. Die schweren Theile, die nach dieser Operation noch zurückbleiben, werden ein drittesmal mit der oxydirenden Mischung geschmolzen. Wenn jedoch das Erz vorher durch Schmelzung mit kohlensaurem Natron gereinigt oder es ursprünglich in Form reiner Blättchen gegeben war, so besteht der schwere Rückstand nach zwei aufeinander folgenden Oxydationen hauptsächlich aus Eisenoxyd.

Die das osmigsaure Kali und die Alkalisalze enthaltende Lösung wird durch einen Heber von dem schwarzen Oxyde, das sich auf dem Boden des Gefäfses abgesetzt hat, vorsichtig abgezogen. Die Oxyde werden sodann mit heifsem Wasser, dem man ein wenig Alkohol zugesetzt hat, gewaschen und in eine geräumige Retorte gebracht. Bei diesem Procefs entweicht, wenn er vorsichtig ausgeführt wird, keine Spur Osmiumsäure; ein Vortheil, der nicht zu verachten ist, weil die Angaben über die schädlichen Wirkungen dieses Körpers auf die Lungen keineswegs übertrieben sind, und man nicht vorsichtig genug sein kann, die Einathmung zu vermeiden.

Die Lösung der Alkalisalze enthält nur einen Theil des im Erz enthaltenen Osmiums. Der andere Theil befindet sich bei dem Gemenge der Oxyde und mufs durch Destillation getrennt werden. Zu diesem Zweck mufs die Retorte mit einem Sicherheitsrohre, das durch den Tubulus geht, und mit einer kalt gehaltenen Vorlage versehen sein, welche durch eine gebogene Röhre mit zwei oder drei Woulfe'schen Flaschen in Verbindung steht, die eine concentrirte Lösung von caustischem Kali und etwas Alkohol enthalten und ebenfalls abgekühlt werden. Hierauf wird concentrirte Salzsäure vorsichtig in kleinen Mengen durch das Sicherheitsrohr in die Retorte gegossen. Die eintretende Reaction ist oft heftig,

wobei viel Hitze frei wird und ein Theil der Osmiumsäure unmittelbar übergeht und sich in der Vorlage zu farblosen Nadeln verdichtet. Wenn ein grofser Ueberschufs an Säure zugegeben ist, die Reaction ganz aufgehört hat und die Retorte kalt geworden ist, kann sie in einem Sandbade erhitzt werden. Die Osmiumsäure destillirt allmälig über, und condensirt sich in der Vorlage und den Woulfe'schen Flaschen. Besonders ist darauf zu sehen, dafs der Retortenhals nicht zu eng sei, weil sonst eine vollständige Verstopfung durch die condensirte Osmiumsäure eintritt. Dieselbe Vorsicht ist bei den Verbindungsröhren zwischen der Vorlage und den Woulfe'schen Flaschen zu beachten. Die Destillation wird noch einige Zeit nach dem letzten Auftreten von Osmiumsäure in dem Halse der Retorte fortgesetzt; wenn dieser dann heifs wird, so geht die condensirte Säure in Form öliger Tropfen in die Vorlage über.

Wenn die Destillation beendigt ist, läfst man die Retorte erkalten und trennt sie von der Vorlage, welche sofort mit einem Kork verschlossen wird. Durch allmäliges Erhitzen im Wasserbade wird sodann die darin enthaltene Osmiumsäure in die Woulfe'schen Flaschen übergetrieben, wo sie sich in der alkalischen Flüssigkeit condensirt und durch den Alkohol zu osmigsaurem Kali reducirt wird. Die so erhaltene Lösung wird zu derjenigen gegeben, welche unmittelbar aus der durch Schmelzen des Erzes gewonnenen Masse erhalten war, und liefert nach dem Abdampfen im Wasserbade und Erkalten Krystalle von osmigsaurem Kali, welches nur wenig in concentrirten Salzlösungen löslich ist. Die Mutterlauge enthält nur Spuren von Osmiumsäure und kann als werthlos weggegossen werden.

Die aus der Retorte gegossene Lösung hat eine dunkelbraunrothe Farbe; sie wird zur Trockne verdunstet, wieder in heifsem Wasser gelöst, nochmals nach Zusatz von wenig

Salzsäure eingedunstet und in dieser Weise wiederholt behandelt, bis kein Geruch nach Osmiumsäure bemerkbar ist. Eine kalte und gesättigte Lösung von Chlorkalium wird sodann in grofsem Ueberschufs zugefügt. Diese löst die Chloride des Eisens und Palladiums, sofern sie zugegen sind, während Platin, Iridium, Rhodium und Ruthenium als in einer concentrirten Lösung von Chlorkalium unlösliche Doppelsalze ungelöst bleiben. Die ungelöste Masse wird mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium, welches aus den oben angegebenen Gründen dem Salmiak vorzuziehen ist, gut ausgewaschen. Hierdurch wird fast die ganze Menge des Eisens und Palladiums entfernt, während die unlöslichen Verunreinigungen des Erzes bei dem Gemische der Doppelchloride zurückbleiben.

Ueber die Substitution electronegativer Körper an die Stelle der Metalle in Sauerstoffsalzen;

von *P. Schützenberger* *).

Ich vermuthete, dafs man durch die Einwirkung solcher Verbindungen, wie Einfach-Chlorjod, Einfach-Bromjod, Einfach-Chlorschwefel, Jodcyan u. a., auf Sauerstoffsalze eine Substitution des in den letzteren enthaltenen Metalls durch Brom, Jod, Schwefel, Cyan u. a. bewirken könne; die in jenen Verbindungen den electropositiveren Bestandtheil abgebenden Körper, Brom, Cyan u. s. w., könnten an die Stelle des Metalls in Folge solcher wechselseitiger Zersetzungen

*) Compt. rend. LII, 135.

treten, wie die folgenden Gleichungen für essigsaure Salze beispielsweise verdeutlichen:

$$C_4H_3NaO_4 + ClJ = NaCl + C_4H_3JO_4;$$
$$C_4H_3AgO_4 + CyJ = AgJ + C_4H_3CyO_4.$$

Unter den hierbei zu erwartenden Verbindungen wäre die erste ($C_4H_3JO_4$) der Jodessigsäure isomer, aber das Jod würde in ihr nicht 1 Aeq. Wasserstoff im Radical Acetyl, sondern den basischen Wasserstoff vertreten.

Es ist leicht vorauszusehen, dafs solche Verbindungen, wenn sie existiren können, ganz besondere Eigenschaften besitzen und namentlich sehr wenig beständig sein müssen.

Die von mir angestellten Versuche haben meine Vermuthungen bestätigt; konnte ich den ersteren auch noch nicht den Grad der Allgemeinheit, welcher wünschenswerth wäre, geben, so habe ich doch die bezüglichen Reactionen für hinlänglich viele Fälle sorgfältig untersucht und kann jetzt schon mit Sicherheit aussprechen, dafs sich sauerstoffhaltige Verbindungen des Chlors, des Broms, des Jods, des Cyans u. a. darstellen lassen, ebenso wie man solche Verbindungen des Kaliums, des Blei's, des Quecksilbers u. a. erhalten kann.

Ich lasse hier, kurz zusammengefafst, die Thatsachen folgen, auf welche ich diese allgemeinere Schlufsfolgerung stütze.

Bringt man wasserfreie Essigsäure und wasserfreie unterchlorige Säure bei sehr niedriger Temperatur im Verhältnifs $C_4H_8O_8$ zu ClO zusammen, so mischen sie sich mit rother Färbung; nach einer Viertelstunde entfärbt sich die Mischung von selbst, ohne dafs man eine weitere Reaction wahrnähme oder Gewichtsveränderung einträte. Ein Ueberschufs von unterchloriger Säure verursacht eine dauernde rothe Färbung; diese verschwindet bei dem Verjagen jenes Ueberschusses in gelinder Wärme (bei 30°).

Die Analyse dieser Flüssigkeit ergab Zahlen, die zu der Formel $C_4H_3ClO_4$ oder $C_4H_3O_3ClO$ führen, welche auch die der Monochloressigsäure ist, von deren Eigenschaften die des neuen Products jedoch ganz verschieden sind. Nach Bildungsweise und Eigenschaften ist dieses vielmehr als *essigsaures Chlor* (*acétate de chlore*) zu betrachten.

Das essigsaure Chlor ist eine farblose oder schwachgelbliche Flüssigkeit; es löst sich in Wasser sofort und nach allen Verhältnissen unter Umwandlung zu gewässerter Essigsäure und unterchloriger Säure :

$$C_4H_3ClO_4 + 2\,HO = ClO,\,HO + C_4H_3O_3,\,HO.$$

Gegen 100° detonirt es mit Heftigkeit, wobei Chlor, Sauerstoff und wasserfreie Essigsäure auftreten :

$$C_4H_3ClO_4 = O + Cl + C_4H_3O_3.$$

In Eis gestellt und im Dunkeln läfst es sich ohne Veränderung aufbewahren, aber bei gewöhnlicher Temperatur und im Licht zersetzt es sich allmälig und die Stöpsel der Flaschen werden mit Heftigkeit weggeschleudert. Im leeren Raum läfst es sich bei gelinder Erwärmung destilliren.

Quecksilber wirkt auf es in der Kälte unter Brausen ein; es entwickelt sich viel Chlor und es bilden sich essigsaures Quecksilber und etwas Quecksilberchlorür :

$$C_4H_3ClO_4 + Hg = Cl + C_4H_3HgO_4,$$

so dafs hier sonderbarerweise eine Verdrängung von Chlor durch ein Metall stattfindet. Zink wirkt auf das essigsaure Chlor sehr langsam unter Bildung eines Gemenges von essigsaurem Zink und Chlorzink ein :

$$C_4H_3ClO_4 + 2\,Zn = C_4H_3ZnO_4 + ZnCl.$$

Jod löst sich darin sofort, wobei es sich entfärbt und Chlor entwickelt wird, ohne dafs sich Chlorjod bildet; es entsteht *essigsaures Jod*, ein weifser krystallinischer Körper, welcher mit der Jodessigsäure isomer aber von dieser durch seine Eigenschaften auf das Bestimmteste verschieden ist :

$$C_4H_3ClO_4 + J = C_4H_3JO_4 + Cl.$$

Das essigsaure Jod zersetzt sich beim Erwärmen über 100°, fast mit Explosion, entsprechend der Gleichung :

$$2\,C_4H_3JO_4 = J_2 + C_2O_4 + \underset{\text{essigs. Methyl.}}{C_4H_3(C_2H_3)O_4}$$

Wasser zersetzt es sofort gemäfs der Gleichung :

$$10\,C_4H_3JO_4 + 10\,HO = 8\,J + 2\,JO_5 + 10\,C_4H_4O_4.$$

Wasserfreier Alkohol zersetzt es auch in der Kälte gemäfs der entsprechenden Gleichung :

$$10\,C_4H_3JO_4 + 5\left\{\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\} = 8\,J + 2\,JO_5 + 5\,C_4H_4O_4 + \underset{\text{essigs. Aethyl.}}{5\,C_4H_3(C_4H_5)O_4}$$

Bei dem Mengen gleicher Aequivalente von Einfach-Chlorjod und entwässertem essigsaurem Natron erwärmt sich die Masse ein wenig, der starke Geruch des Chlorjods verschwindet allmälig, und man erhält ein Gemenge von Chlornatrium und essigsaurem Jod. Dieses Gemenge, aus welchem sich das essigsaure Jod nicht abscheiden läfst, zeigt in der That beim Erwärmen und bei der Einwirkung von Wasser oder von wasserfreiem Alkohol alle die eben formulirten Reactionen. Wird das Chlorjod im Ueberschufs angewendet, so erfolgt eine durch die Gleichung :

$$C_4H_3NaO_4 + 2\,ClJ = J_2 + NaCl + C_2O_4 + \underset{\text{Chlormethyl}}{C_2H_3Cl}$$

ausgedrückte secundäre Einwirkung.

Die Einwirkung des Chlorjods auf buttersaures Natron ist eine ganz analoge und läfst sich ausdrücken durch die Formeln :

$$C_8H_7NaO_4 + ClJ = C_8H_7JO_4 + NaCl;$$

$$C_8H_7NaO_4 + 2\,ClJ = J_2 + NaCl + C_2O_4 + \underset{\text{Chlorpropyl.}}{C_6H_7Cl}$$

Und entsprechend sind die Zersetzungen beim Erhitzen, bei Einwirkung von Wasser und von Alkohol :

$$2\,C_8H_7JO_4 = C_2O_4 + J_2 + \underset{\text{butters. Propyl}}{C_8H_7(C_6H_7)O_4};$$

$$10\,C_8H_7JO_4 + 10\,HO = 8\,J + 2\,JO_5 + 10\,C_8H_8O_4;$$

$$10\,C_8H_7JO_4 + 5\left\{\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\} = 8\,J + 2\,JO_5 + 5\,C_8H_8O_4 + 5\,C_8H_7(C_4H_5)O_4$$

butters. Aethyl.

Brom löst sich in der Kälte in essigsaurem Chlor unter allmäliger Entwickelung des Chlors; die zuerst rothe Mischung entfärbt sich zuletzt vollständig:

$$C_4H_3ClO_4 + Br = Cl + C_4H_3BrO_4.$$

Das auf diese Art erhaltene Product ist flüssig und zersetzt sich nach einiger Zeit (1 bis 2 Stunden) von selbst unter Explosion. Jod löst sich darin auf, wobei Brom frei gemacht und festes essigsaures Jod gebildet wird.

Schwefel löst sich in dem essigsauren Chlor unter Brausen und Entwickelung von Chlor auf; zugleich tritt aber auch schweflige Säure auf und es bleibt ein aus wasserfreier Essigsäure und Schwefel bestehender Rückstand:

$$2\,C_4H_3ClO_4 + 2\,S = 2\,C_4H_3O_3 + SO_2 + S + 2\,Cl.$$

Es scheint hiernach der essigsaure Schwefel weniger beständig zu sein, als die essigsauren Verbindungen anderer electronegativer Elemente; in der That findet bei Einwirkung des Einfach-Chlorschwefels auf wasserfreies essigsaures Natron, selbst bei Abkühlung, unmittelbar der folgende Vorgang statt:

$$2\,C_4H_3NaO_4 + 2\,ClS = 2\,C_4H_3O_3 + SO_2 + S + 2\,NaCl,$$

welcher so glatt verläuft, dafs er mit Vortheil für die Darstellung der wasserfreien Essigsäure zu verwerthen wäre.

Benzoësaures Natron und Chlorjod zeigen bei dem Mischen eine schwache Temperaturerhöhung; der Geruch des Chlorjods verschwindet. Erhitzt man stärker, so entwickelt sich viel Kohlensäure; es geht Jod über und eine in Wasser und Kali unlösliche Flüssigkeit, welche sich durch fractionirte Destillation zerlegen läfst *1)* zu einer jodhaltigen farblosen Flüssigkeit, die bei 200° siedet und deren Zusammensetzung nach den bereits ausgeführten Analysen die des Jodphenyls ($C_{12}H_5J$) zu sein scheint, und *2)* einem dem Naphtalin sehr

ähnlichen festen Körper. Hiernach bildet sich wahrscheinlich zuerst benzoësaures Jod entsprechend der Gleichung :

$$C_{14}H_5NaO_4 + ClJ = NaCl + C_{14}H_5JO_4,$$

und die Zersetzungsproducte desselben bleiben noch genauer zu untersuchen. Ich werde auch versuchen, das benzoësaure Chlor darzustellen, und aus dem letzteren reines benzoësaures Jod.

Bei schwachem Erhitzen eines Gemenges gleicher Aequivalente essigsaures Silber und Jodcyan schmilzt die Masse unter Bildung von Jodsilber, ohne dafs sich etwas verflüchtigt; aber bei stärkerem Erwärmen zersetzt sich das Product öfters mit Explosion. Diese Thatsachen, welche ich in einer späteren Abhandlung genauer darlegen werde, erklären sich sehr gut durch Annahme der Bildung von essigsaurem Cyan :

$$C_4H_3AgO_4 + JCy = AgJ + C_4H_3CyO_4,$$

welches sich bei höherer Temperatur zersetzte.

Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt die wasserfreie unterchlorige Säure unter Bildung einer dunkelrothen Flüssigkeit, die ziemlich beständig ist, da man den Ueberschufs von wasserfreier Säure abdestilliren kann, ohne dafs sich die geringste Menge Chlor entwickelt; aber bei höherer Temperatur tritt auf einmal Zersetzung ein.

Ich glaube, dafs diese Thatsachen für die im Eingang dieses Aufsatzes ausgesprochenen Ansichten eine genügende Stütze abgeben, aber ich verhehle mir nicht, wie viel mir noch zu thun übrig bleibt.

Ueber die Producte der Zersetzung des benzoësauren Jods durch Wärme;

von *Demselben**).

Schützenberger hat über die Zersetzung, welche das im vorstehenden Aufsatz besprochene benzoësaure Jod beim Erwärmen erleidet, noch folgendes Speciellere, die frühere Angabe Berichtigende veröffentlicht.

Wird benzoësaures Jod, der Gleichung $C_{14}H_5NaO_4 + ClJ = NaCl + C_{14}H_5JO_4$ entsprechend gebildet, erwärmt, so tritt die schon früher angegebene Kohlensäureentwickelung ein; ist diese beendet und destillirt man nun von dem Rückstand das Flüchtige ab, so gehen Jod, Benzoësäure und ein nach dem Beseitigen dieser Körper mittelst Natronlauge als schwere farblose Flüssigkeit bleibendes Gemische mehrerer Zersetzungsproducte über. Durch fractionirte Destillation liefsen sich aus diesem Gemische isoliren *1)* kleine Mengen Benzol, *2)* eine etwa $^3/_4$ des Gemisches ausmachende, bei 185 bis 190° siedende Flüssigkeit, *3)* ein gegen 250° hin sich verflüchtigender, anscheinend dem Naphtalin ähnlicher fester Körper, *4)* eine gegen 300° siedende ölige Flüssigkeit, *5)* ein halbfester gelblicher, oberhalb 300° flüchtiger Körper.

Die bei 185° siedende Flüssigkeit ergab, durch Rectification und Schütteln mit Quecksilber gereinigt und farblos gemacht, das spec. Gewicht 1,69 und eine der Formel $C_{12}H_5J$ entsprechende Zusammensetzung (gefunden 35,10 u. 34,61 pC. C, 2,42 u. 2,60 H, 63,23 u. 63,81 J; berechnet 35,29 pC. C, 2,45 H, 62,25 J), welcher Formel auch die Dampfdichte (gefunden 7,36, berechnet 7,02) entspricht. Diese Flüssigkeit ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und

*) Im Auszug aus Compt. rend. LII, 963.

Benzol, zugleich an Benzol und an Phenol erinnernd riechend. Schützenberger neigt zu der Ansicht, diese Flüssigkeit, die nur wenig Geneigtheit zu Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft zeigt, sei als einfach-jodirtes Benzol und nicht als Jodphenyl zu betrachten; für ihre Entstehung giebt er die Gleichung : $C_{14}H_5JO_4 = C_2O_4 + C_{12}H_5J$.

Das weifse feste Product siedet bei etwa 250° und sublimirt wie Naphtalin zu glänzenden Blättchen. Es ist unlöslich in Wasser, spec. schwerer als letzteres, schmilzt bei 120°, riecht der vorhergehenden Verbindung ähnlich. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether wird es leicht rein erhalten. Seine Analysen (gef. 20,33, 22,60 u. 22,65 pC. C, 1,38 H, 75,00 J) führten zu der Formel $C_{12}H_4J_2$ (ber. 21,82 pC. C, 1,21 H, 76,97 J), wonach es zweifach-jodirtes Benzol wäre; die Dampfdichte wurde wegen unzureichenden Materials nicht bestimmt; für die Entstehung wird die Gleichung $2\,C_{14}H_5JO_4 = C_2O_4 + C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_4J_2$ gegeben.

Für die nur in kleiner Menge zu erhaltende gegen 300° siedende ölige Flüssigkeit, welche unlöslich in Wasser, löslich in starkem Alkohol und in Aether ist, vermuthet Schützenberger die Formel $C_{36}H_{16}J_2$ (gef. 40,36 u. 42,40 pC. C, 3,14 H, 51,85 J; ber. 44,44 pC. C, 3,29 H, 52,26 J), wonach sie durch Zusammentreten von 3 Mol. Benzol und Ersetzung von 2 Aeq. Wasserstoff durch Jod entstanden wäre. Die Dampfdichte konnte nicht bestimmt werden.

Der halbfeste Körper endlich, welcher sich oberhalb 300° verflüchtigt, kann durch Behandlung mit siedendem verdünntem Alkohol, in welchem er sich nur wenig löst, nachheriges Lösen in wasserfreiem Alkohol und Ausscheiden mittelst Wasser gereinigt werden. Er erweicht in der Wärme. Die Analysen (gef. 57,08 pC. C, 3,62 H, 28,13 J) lassen sich ausdrücken durch die Formel $C_{42}H_{17}JO_6$ (ber. 56,76 pC. C, 3,83 H, 28,60 J), welche einem durch die Condensation von

3 Mol. Benzoylwasserstoff zu einem einzigen und Substitution von 1 H durch 1 J entstandenen Körper zukommt. Schützenberger betrachtet diese wie die vorhergehende Formel als noch der Bestätigung bedürftig.

Ueber eine neue Methode der Darstellung und Nachweisung der Alkaloïde;

von *L. v. Uslar* und *J. Erdmann.*

Die Abscheidung einer giftigen Pflanzenbase, wenn solche in kleiner Menge grofsen Quantitäten von anderen organischen Massen beigemengt vorkommt, ist nach den bis jetzt bekannten Methoden jedenfalls eine zeitraubende und mühsame Arbeit. Es ist uns gelungen, eine Methode aufzufinden, nach welcher sehr geringe Mengen sowohl von einer festen wie auch von einer flüchtigen Pflanzenbase, als z. B. von Morphin, Narcotin, Strychnin, Nicotin und Coniin, selbst dann noch mit einfachen Mitteln sehr leicht und in kurzer Zeit abgeschieden werden können, wenn diese auch sehr grofsen Mengen von anderen organischen Substanzen beigemengt sind.

Unser Verfahren gründet sich darauf, dafs die freien Pflanzenbasen in reinem, besonders heifsem Amylalkohol (Siedepunkt 132° C.) sehr leicht löslich sind, so dafs dieser Lösung selbst durch grofse Quantitäten Wasser, besonders wenn dieses alkalisch reagirt, nichts von dem Alkaloïd entzogen wird; während dagegen die salzsauren Alkaloïde in Amylalkohol schwer löslich sind, und schon durch einfaches Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser leicht und vollständig ersterem wieder entzogen werden.

Indem man dieses Verhalten der Alkaloïde benutzt, verfährt man zu ihrer Abscheidung folgendermafsen.

Die zu untersuchenden Massen werden, wenn nöthig, mit Wasser bis zu dünnem Brei versetzt und mit Salzsäure schwach angesäuert 1 bis 2 Stunden lang bei 60 bis 80° C. digerirt. — Darauf colirt man durch ein mit Wasser angefeuchtetes leinenes Seihetuch, zieht den Rückstand mit heifsem mit Salzsäure angesäuertem Wasser aus und versetzt die vereinigten Auszüge mit so viel Ammoniak, dafs von diesem ein geringer Ueberschufs vorhanden ist, worauf man sie zuerst auf freiem Feuer concentrirt und schliefslich auf dem Wasserbade bis zur Trockne bringt. Den Rückstand zieht man drei bis vier Male mit heifsem Amylalkohol aus und filtrirt die Auszüge sogleich durch mit Amylalkohol benetztes Filzpapier. — Das meist gelb gefärbte Filtrat enthält neben dem Alkaloïd noch Fett- und Farbstoffe gelöst. Um es von diesen letzteren zu befreien, bringt man dasselbe in ein cylindrisches Gefäfs, versetzt es mit mit Salzsäure angesäuertem und fast siedend heifsem Wasser und schüttelt damit kräftig durch. Das Alkaloïd wird dadurch dem Amylalkohol entzogen und von dem sauren Wasser aufgenommen, während Fett- und Farbstoffe beim Amylalkohol bleiben, welcher mit einer Caoutchoucpipette leicht abgenommen werden kann. Eine Saugpipette ist wegen des schädlichen Einflusses des Amylalkohols auf die Respirationsorgane nicht anwendbar. Durch wiederholtes Behandeln der sauren heifsen Flüssigkeit mit neuen Mengen von Amylalkohol gelingt es leicht, Fett- und Farbstoffe zu entfernen, so dafs man zuletzt eine farblose Flüssigkeit behält, in welcher das Alkaloïd an Salzsäure gebunden enthalten ist. Es ist rathsam, diese durch Eindampfen etwas zu concentriren. Man versetzt sie alsdann mit Ammoniak in geringem Ueberschufs, fügt dann heifsen Amylalkohol hinzu und schüttelt tüchtig damit.

Nach vollständiger Sonderung der beiden Flüssigkeiten hebt man die obere, die Lösung des Alkaloïds in Amylalkohol, ab, zieht die zurückbleibende Flüssigkeit noch einmal mit heifsem Amylalkohol aus, und verjagt nun durch Erhitzen auf dem Wasserbade den Amylalkohol vollständig, wo dann das Alkaloïd oft schon so rein zurückbleibt, dafs die Reactionen damit angestellt werden können. Für den Fall, dafs es noch gelblich und bräunlich gefärbt sein sollte, nimmt man es noch einmal in verdünnter Salzsäure auf, schüttelt diese Lösung mit Amylalkohol, entfernt denselben mit der Pipette und schüttelt nach dem Uebersättigen mit Ammoniak abermals mit Amylalkohol, hebt diesen ab und verdunstet ihn auf dem Wasserbade. Nur selten wird man nöthig haben, diese Reinigung bei dem jetzt zurückbleibenden Alkaloïd zu wiederholen.

Wir haben eine Reihe von Versuchen, die wir kurz mittheilen wollen, nach unserer Methode ausgeführt.

Versuche : Zwei bis drei Pfund Speisebrei, versetzt mit 0,064 Grm. salzsaurem Morphin, liefsen wir so lange (drei Tage) an einem warmen Orte stehen, bis deutliche Gährung eingetreten war. Diese Untersuchung war in zwei Tagen beendigt. Das Morphin wurde durch die bekannte Reaction mit Eisenchlorid mit aller Entschiedenheit nachgewiesen.

Bei einem zweiten Versuch wurde eine noch gröfsere Quantität Speisebrei, dem ein grofser Theil faules Fleisch beigemengt war, mit nur 0,054 Grm. salzsaurem Morphin versetzt; dennoch wurde letzteres wie oben mit völliger Sicherheit nachgewiesen. Da wir erkannten, dafs wir fast die ganze angewandte Menge des Alkaloïds wieder erhielten, so sind wir mit der Dosis noch weiter herunter gegangen und haben bei einem Versuch 7 Milligrm. und bei einem anderen sogar nur 5 Milligrm. angewendet; aber in beiden Fällen dasselbe durch deutliche Reactionen mit Eisenchlorid nachgewiesen. Schliefslich haben wir noch einmal einen Kalbs-

magen mit 0,020 Grm. salzsaurem Morphin versetzt und diesen 14 Tage lang an einem sonnigen Platz stehen lassen. Der Magen war nicht nur vollständig in Fäulnifs übergegangen, sondern es hatten sich auch eine grofse Anzahl Würmer gebildet; trotzdem wurde das Morphin wie oben mit Eisenchlorid entschieden nachgewiesen.

Ferner haben wir einen Tropfen Nicotin zu $1^1/_2$ Pfund Speisebrei und Fleisch, dann zwei Tropfen Coniin zu einer eben so grofsen Menge Speisen gebracht, und beide Alkaloïde wurden wieder abgeschieden und durch einige Reactionen, besonders aber durch den höchst characteristischen Geruch, welcher beiden flüchtigen Basen eigenthümlich ist, erkannt.

9 Milligrm. Strychnin wurden mit völliger Sicherheit nachgewiesen durch die Reaction mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, obgleich es einer sehr grofsen Menge von Speisen beigemischt war.

8 Milligrm. Narcotin mit Speisen vermischt wurden fast vollständig wieder erhalten, und besonders durch die bekannte Reaction mit Schwefelsäure und Salpetersäure erkannt.

Schliefslich haben wir noch ein Gemenge von 0,012 Grm. Morphin und 0,013 Narcotin unter Fleisch und Gemüse gemischt. Erst nachdem dieses Gemenge vier Tage an einem warmen Orte gestanden, wurde die Untersuchung begonnen. Nach der Abscheidung der Alkaloïde wurden beide auf bekannte Weise mit Hülfe von Aether getrennt, und dann jedes für sich durch die schon erwähnten Reactionen erkannt.

Nach diesen Versuchen, durch welche wir uns die Ueberzeugung verschafft haben, dafs unsere zur Abscheidung von Alkaloïden empfohlene Methode in allen den Fällen zuverlässig ist, wenn die Alkaloïde todten organischen Massen beigemengt wurden, werden wir unsere Untersuchungen in zwei Richtungen ausdehnen. Einmal wollen wir feststellen, ob die Abscheidung der Alkaloïde auch in den Fällen noch

gelingt, wenn sie den lebenden Organismus passirt sind und besonders ihre tödtende Wirkung geäufsert haben. Wir werden unsere Versuche mit den verschiedensten Dosen der verschiedenen Alkaloïde an Thieren anstellen. Von den Resultaten, welche wir dabei erzielen, hängt es besonders ab, ob wir unsere Methode den Gerichts-Chemikern unbedingt empfehlen können. Zweitens sind wird auch schon damit beschäftigt, unsere Methode für die Darstellung der Alkaloïde im Grofsen anzuwenden. Sie wird sich vor allen übrigen bekannten Methoden besonders dadurch empfehlen, dafs sie bei weitem billiger und auch weniger umständlich sein wird. Das wichtigste nothwendige Material, der Amylalkohol, der an und für sich schon kein theurer Artikel ist, wird bei gut geregeltem Betrieb zum gröfsten Theil immer wieder gewonnen und läfst sich durch einfache Destillation von Unreinigkeiten befreien. Ueber die Resultate dieser weiteren Versuche werden wir seiner Zeit berichten.

Laboratorium in Göttingen, Juli 1861.

Vorläufige Notiz über Diazobenzoësäure;

von *Peter Griefs.*

Läfst man auf eine kalte alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure salpetrige Säure einwirken, so bildet sich, wie ich früher gezeigt habe, die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure $\left\{\begin{matrix}C_{14}H_4N_2O_4\\C_{14}H_5(NH_2)O_4\end{matrix}\right\}$. Diese Verbindung kann auch, obwohl weniger zweckmäfsig, bei Anwendung einer wässerigen

Lösung von Amidobenzoësäure erhalten werden. Setzt man jedoch die Amidobenzoësäure in kalter wässeriger oder alkoholischer Salpetersäure gelöst der Einwirkung der salpetrigen Säure aus, so bildet sich die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure nicht; dagegen scheidet sich bei Anwendung einer concentrirten Lösung von Amidobenzoësäure alsbald eine Verbindung in weifsen Krystallen aus, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{14}H_5N_3O_{10}$ ausgedrückt werden kann. Diese Verbindung ist nichts anderes als Salpetersäure-Diazobenzoësäure *): $C_{14}H_5N_3O_{10} = C_{14}H_4N_2O_4, NHO_6$.

Die Diazobenzoë-Salpetersäure krystallisirt in weifsen Prismen, welche sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen und beim Erhitzen heftig explodiren. Kochendes Wasser zersetzt sie rasch, unter Entbindung von Stickstoff und Freiwerden von Salpetersäure, höchst wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_4N_2O_4, NHO_6}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzoësäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Oxybenzoësäure.}} + N_2 + NHO_6$$

Versetzt man die Diazobenzoë-Salpetersäure mit einem Alkali, so fällt freie Diazobenzoësäure als gelbe, sich bald zersetzende Masse nieder.

Salzsäure-Diazobenzoësäure-Platinchlorid $C_{14}H_4N_2O_4, HCl, PtCl_2$ wird in gelben Prismen erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von Salpetersäure-Diazobenzoësäure mit

*) Man sieht, dafs Substitutionen des Stickstoffs für Wasserstoff sowohl in alkoholischer und ätherischer, als auch in wässeriger und salpetersaurer Lösung bewerkstelligt werden können; obwohl zum Theil der Character des neuen Products von dem Lösungsmittel abhängig ist. In jedem Falle aber ist *niedrige Temperatur* ein Haupterfordernifs bei diesen Versuchen.

Platinchlorid versetzt. Bei der Zersetzung dieser Doppelverbindung mit Schwefelwasserstoff wird eine schwefelhaltige Säure erhalten, deren Bildung wahrscheinlich nach folgender Gleichung geschieht:

$$\underbrace{C_{14}H_4N_2O_4,\ HCl,\ PtCl_2}_{\text{Platindoppelsalz}} + 4\,HS = \underbrace{C_{14}H_6O_4S_2}_{\text{Sulphooxybenzoësäure.}} + 3\,HCl + PtS_2$$

Salpetersäure-Diazobenzoëäther wird aus Salpetersäure-Amidobenzoëäther dargestellt.

Salzsäure-Diazobenzoëäther-Goldchlorid

$$C_{14}H_3(C_4H_5)N_2O_4,\ HCl,\ AuCl_3$$

erhält man beim Zusammenbringen einer wässerigen Lösung der vorigen Verbindung mit Goldchlorid. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Prismen.

Salpetersäure-Diazobenzamid $C_{14}H_3N_2O_2\{_{H_2}^{}N,\ NHO_6$. — Man stellt diesen Körper durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine Lösung von Amidobenzamid $C_{14}H_4(NH_2)O_2\{_{H_2}^{}N$ in Alkoholäther dar. Er krystallisirt in weifsen explodirbaren Nadeln. Das ihm entsprechende Platinsalz hat die Formel $C_{14}H_3N_2O_2\{_{H_2}^{}N,\ HCl,\ PtCl_2$.

Aehnliche Verbindungen existiren auch, wie qualitative Versuche ergeben haben, noch in anderen Gruppen von Säuren, z. B. in der Anis- und Toluylsäuregruppe. Ueberhaupt zeichnet sich die von mir aufgefundene Methode der Stickstoffsubstitution durch ihre aufserordentliche Allgemeinheit*) aus. Man kann in der That beinahe mit

*) Dieses wird auch durch neuere, auf diesem Gebiete angestellte Versuche von Schmitt und Hofmann bewiesen. Ersterer hat

Sicherheit annehmen, dafs die durch dieselbe hervorzubringende Anzahl von Körpern doppelt so grofs ist, als die Anzahl der existirenden Amidoverbindungen, indem fast einer jeden Amidoverbindung zwei stickstoffsubstituirte Körper entsprechen. Die Zusammensetzung derselben läfst sich aber mit Leichtigkeit erschliefsen, wenn man allgemein jede Amidoverbindung mit $(R + NH_3)$ bezeichnet. Es kommen dann den abgeleiteten Stickstoffkörpern die Formeln $\left\{\begin{matrix} R + N_2 \\ R + NH_3 \end{matrix}\right\}$ und $(R + N_2)$ zu, wie sich durch folgende Beispiele ergiebt:

$(C_{14}H_4O_4 . NH_3)$	$\left\{\begin{matrix} C_{14}H_4O_4 . N_2 \\ C_{14}H_4O_4 . NH_3 \end{matrix}\right\}$	$(C_{14}H_4O_4 . N_2)$
Amidobenzoësäure	Diazobenzoë-Amidobenzoësäure	Diazobenzoësäure
$(C_{12}H_4 . NH_3)$	$\left\{\begin{matrix} C_{12}H_4 . N_2 \\ C_{12}H_4 . NH_3 \end{matrix}\right\}$	$(C_{12}H_4 . N_2)$
Anilin	Azophenyldiamin	Azophenylamin.

---

nach meiner Methode die Diazophenylschwefelsäure dargestellt, welche sich ganz an die von mir beschriebenen Diazoverbindungen aus der Phenylsäuregruppe anlehnt, während die von Hofmann auf dieselbe Art aus Gottlieb's Nitrazophenylamin $[C_{12}H_3(NH_2)_2(NO_4)]$ erhaltene Verbindung ein Analogon der von mir entdeckten stickstoffhaltigen Anilinderivate ist.

Ausgegeben den 26. October 1861.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXX. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg.

XXI. Beitrag zur Kenntnifs der Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure;

von Dr. *Rudolf Schmitt.*

Durch die vor sieben Jahren veröffentlichte Arbeit über die Anthranilsäure und Benzaminsäure *) hat Gerland die von Kolbe auf theoretische Betrachtungen gestützte Vermuthung, dafs die Anthranilsäure von Fritzsche nur isomer mit der Benzaminsäure, aber nicht identisch sei, bestätigt. Nach der Ansicht von Kolbe **) über die Constitution dieser Säuren ist die Anthranilsäure die wahre Carbanilidsäure, d. h. sie hat dieselbe Zusammensetzung wie die Carbaminsäure. Nur enthält sie statt Amid Anilid; während die Benzaminsäure eine wirkliche Benzoësäure ist, in welcher ein Wasserstoffatom im Radical durch Amid vertreten wird. Dieselben theoretischen Betrachtungen und der Parallelismus, der zwischen den organischen Derivaten der Koh-

*) Diese Annalen LXXXVI, 143.

**) Daselbst LXXIV, 64. 66.

lensäure und Schwefelsäure besteht, wie letzterer von Kolbe vor kurzem in richtiger Weise hervorgehoben ist, veranlassen denselben, auch der Ansicht entgegenzutreten, dafs die Gerhardt'sche Sulfanilidsäure identisch sei mit der Säure, welche Laurent durch Behandlung der Nitrophenylschwefelsäure mit Schwefelammonium erhielt *). Er hält diese beiden Säuren für eben so verschieden, wie die Benzaminsäure und Anthranilsäure. Nach ihm hat die Benzaminsäure gleiche Constitution mit der von Laurent aus der Nitrophenylschwefelsäure dargestellten Säure, welche von Kolbe Amidophenylschwefelsäure genannt ist. Derselbe hält die erste für ein Derivat der zweibasischen Kohlensäure, während die letztere von der zweibasischen Schwefelsäure derivirt. Beide haben aber das Gemeinschaftliche, dafs das amidirte Phenylradical ein extraradicales Sauerstoffatom vertritt. Die Anthranilsäure und Sulfanilidsäure dagegen deriviren zwar auch von Kohlensäure resp. Schwefelsäure, enthalten aber das extraradicale Sauerstoffatom durch Anilid (Phenylamid) substituirt, wie dieses durch folgende Formeln veranschaulicht wird :

$\underbrace{2\,HO\,.\,[C_2O_2]O_2}_{\text{Kohlensäure}}$	$\underbrace{2\,HO\,.\,[S_2O_4]O_2}_{\text{Schwefelsäure;}}$
$\underbrace{HO\,.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2]O}_{\text{Benzaminsäure}}$	$\underbrace{HO\,.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4]O}_{\text{Amidophenylschwefelsäure;}}$
$\underbrace{HO\,.\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N\right)[C_2O_2]O}_{\begin{matrix}\text{Anthranilsäure}\\\text{(Carbanilidsäure)}\end{matrix}}$	$\underbrace{HO\,.\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N\right)[S_2O_4]O}_{\text{Sulfanilidsäure.}}$

Den Grund der Verschiedenheit dieser isomeren Säuren hat man auch darin gesucht, dafs sie möglicherweise zu

*) Diese Annalen CXIII, 318.

einander in derselben Beziehung stehen könnten, wie das Alpha- zu dem Betabenzol; mit anderen Worten, dafs in denselben isomere aber verschiedene Radicale enthalten seien. *) Dafs zwei verschiedene Radicale von der Zusammensetzung $C_{12}H_5$ existiren, steht, wie ich glaube, seit der Entdeckung der mit der Benzoësäure isomeren Salylsäure aufser Zweifel. Es werden daher höchst wahrscheinlich aufser der Anthranilsäure und Benzaminsäure noch zwei andere gleich zusammengesetzte Säuren als Derivate der Kohlensäure bestehen, wie folgendes Schema zeigt. In diesem sind die isomeren Radicale nach Kolbe Phenyl und Benzyl genannt und durch die Vorsetzung eines p beziehungsweise b bezeichnet worden.

$HO \cdot b(C_{12}H_5)[C_2O_2]O$	$HO \cdot p(C_{12}H_5)[C_2O_2]O$
Benzylcarbonsäure (Benzoësäure)	Phenylcarbonsäure (Salylsäure);
$HO \cdot b\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2]O$	$HO \cdot p\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2]O$
Amidobenzylcarbonsäure (Amidobenzoësäure)	Amidophenylcarbonsäure (unbekannt);
$HO \cdot b\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N)[C_2O_2]O$	$HO \cdot p\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N)[C_2O_2]O$
Benzylamidcarbonsäure	Phenylamidcarbonsäure (Anthranilsäure ?)

Im gleichen Sinne würden neben der Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure noch zwei andere isomere Verbindungen als Derivate der Schwefelsäure existiren.

Hiernach wäre einerseits bei gleicher Stellung des Amids durch die ungleichen Radicale und andererseits bei gleichen Radicalen durch die ungleiche Stellung des Amids eine Verschiedenheit möglich. Die bis jetzt vorliegenden Thatsachen geben uns nun bei der Anthranil- und Benzaminsäure noch keinen Aufschlufs, ob in beiden das Benzylradical enthalten

*) Handwörterbuch, 2. Auflage I, 1100.

ist, oder in der Anthranilsäure das Phenyl. Wir dürfen defshalb um so eher von den Radicalen absehen und die Verschiedenheit nach Kolbe in der Stellung des Amids suchen.

Ich habe nun auf den Rath des Herrn Prof. Kolbe um so lieber unternommen, die Verschiedenheit der Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure durch den Versuch festzustellen, als ich auch hoffen konnte, durch Bearbeitung der Zersetzungsproducte dieser Säuren bei den Derivaten der Schwefelsäure einige fühlbare Lücken auszufüllen.

Sulfanilidsäure $HO . \left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N\right)S_2O_5 + 2\,aq.$

Sie entsteht durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure sowohl direct auf Anilin, als auf die Anilide in der Wärme. Gerhardt, dem wir die Kenntnifs dieser Säure verdanken*), erhielt letztere dadurch, dafs er das Gemenge von Oxanilid und Formanilid, welches als Rückstand bleibt, wenn man oxalsaures Anilin so lange erhitzt, als noch Gasentwickelung stattfindet, mit überschüssiger Schwefelsäure zu einem Brei anrührte. Dieser wurde bei gelindem Feuer in einer Retorte so lange erhitzt, als die Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd dauerte. Aus der fast erkalteten, bräunlich gefärbten syrupartigen Flüssigkeit scheidet sich dann auf Zusatz von kaltem Wasser die Säure als weifser Krystallbrei aus. Durch Auswaschen desselben auf einem Filter mit kaltem Wasser entfernt man die überschüssige Schwefelsäure, durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man dieselbe rein und schön krystallisirt. Auf diese Weise gelangt man sehr rasch zur reinen Säure, jedoch erhält man kaum die Hälfte des Quantums, welches sich aus

*) Journ. pharm. [3] X, 5.

der angewandten Menge Anilin hätte ergeben müssen. Dieser Umstand erklärt sich daraus, dafs sowohl bei der Ueberführung des oxalsauren Anilins in die Anilide, als auch beim Erhitzen dieser mit Schwefelsäure grofse Mengen Anilin sich verflüchtigen. Ich habe defshalb beide Zersetzungen in Retorten mit vorgelegtem Kühlrohr zur Wiedergewinnung des Anilins vorgenommen.

Buckton und Hofmann versuchten die Disulfanilidsäure durch die directe Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Anilin darzustellen, erhielten aber nur Sulfanilidsäure. *) Ich habe mich aufser der eben erwähnten Gerhardt'schen Darstellung hauptsächlich dieser zur Gewinnung der Sulfanilidsäure, und zwar in folgender Weise bedient. In einer Porcellanschale von entsprechender Gröfse wurden zu einem Theil Anilin zwei Theile stark rauchender Schwefelsäure tropfenweise zugesetzt. Unter starker Wärmeentwickelung geht die Bildung des schwefelsauren Anilins vor sich, welches aber bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure wieder gelöst wird. Nach vollkommener Mischung hat man eine braune syrupartige Flüssigkeit, die man in der Schale bis zu dem Punkte über gelindem Feuer erhitzt, wo unter stärkerer Bräunung eine reichliche Entwickelung von schwefliger Säure beginnt. Bei diesem Erhitzen ist grofse Vorsicht nöthig, da zu starkes Feuer eine plötzliche Zersetzung unter rapider Gasentwickelung und Schwärzung der Masse bewirkt. Der fast erkaltete sehr zähflüssige Inhalt wird in kaltes Wasser gegossen, worin sich die Sulfanilidsäure als schwarze verwirrte Krystallmasse ausscheidet. Durch vier- bis fünfmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle aus heifsem Wasser erhält man erst die Säure frei von brauner Färbung. Ich habe auf diese Weise eine viel bessere Aus-

*) Diese Annalen C, 163.

beute erhalten, als nach der Gerhardt'schen Methode, jedoch ist das zum Reinigen der Säure gebotene öftere Umkrystallisiren das Mifsliche dieser Darstellung.

Die Reinheit der auf beide Weisen dargestellten Säure wurde durch die Analyse festgestellt. *)

Die Sulfanilidsäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem Wasser leicht löslich, unlöslich in kaltem wie in kochendem Alkohol, sowie auch in Aether. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in schönen rhombischen Tafeln, die aus verdünnter Lösung von beträchtlicher Gröfse erhalten werden können. Die Löslichkeit der Säure in kaltem Wasser habe ich nach der von Kolbe und Lautemann angegebenen Methode **) mit allen dort empfohlenen Cautelen bestimmt.

40 Cubikcentimeter der bei 0° C. gesättigten Lösung erfordern zur Neutralisation 1,8 CC. Normalnatronlauge.

80 CC., ebenfalls bei 0° C. gesättigt, wurden durch 3,7 CC. derselben Natronlauge neutralisirt.

Aus beiden Daten berechnet sich, dafs ein Theil Sulfanilidsäure 128 Theile eiskalten Wassers zur Lösung bedarf.

Die Sulfanilidsäure krystallisirt mit 2 Aeq. Krystallwasser, welche sie sehr leicht schon theilweise an der Luft, vollkommen aber bei 110° C. verliert. Diese Verwitterung geht bei Sommertemperatur augenblicklich vor sich; die Krystalle verlieren dadurch ihren Glanz und die Durchsichtigkeit; bei

---

*) Das zur Darstellung der Sulfanilidsäure verwendete Anilin wurde aus reinem Benzol gewonnen. Da das beste käufliche Benzol und Nitrobenzol kaum den sechsten Theil reines Product lieferte, so sah ich mich genöthigt, um wegen der Reinheit des Materials sicher zu sein, das Benzol durch Destillation von benzoësaurem Natron mit Kalkhydrat selbst darzustellen. Erst gegen Ende meiner Arbeit erhielt ich aus der Knosp'schen Farbenfabrik zu Stuttgart ein rohes Anilin zu billigem Preis, aus welchem ich durch fractionirte Destillation über die Hälfte reines Anilin gewann.

**) Diese Annalen CXV, 193.

längerem Einwirken der Temperatur zerfallen sie zu einem bräunlichen Pulver.

I. 4,8485 Grm. zwischen Fliefspapier rasch getrocknet verloren bei 110° C. 0,458 Grm. Wasser.

II. 3,0765 Grm. verloren unter denselben Verhältnissen 0,288 Grm.

Diese Zahlen weisen auf 2 Aeq. Wasser hin :

	Versuch	
Theorie	II.	I.
9,42	9,44	9,36.

Die Sulfanilidsäure verträgt eine Temperatur von 220° C. ohne zersetzt zu werden. Steigert man die Temperatur, so tritt Zerlegung ein unter Ausgabe von schwefliger Säure, mit Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle, welche die Form der Säure beibehält. Nimmt man die Zersetzung durch Hitze in einer Retorte vor, so liefert sie unter Aushauchung von schwefliger Säure ein öliges Destillationsproduct, welches in der Vorlage zu einer strahligen Masse erstarrt. Es hat ganz die Eigenschaften des schwefligsauren Anilins und zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge geradeauf in Anilin und schwefligsaures Kali.

Mit starker Kali- oder Natronlauge gekocht erleidet die Sulfanilidsäure keine Veränderung, wohl aber beim Erhitzen mit den festen Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden. Hierdurch wird sie nämlich in Anilin und die betreffenden schwefelsauren Salze zerlegt.

Die Sulfanilidsäure ist eine sehr starke Säure, die mit den Alkalien vollkommen neutral reagirende und in Wasser leicht lösliche Salze bildet. Auch alle übrigen Salze derselben, die sich leicht durch Behandlung der betreffenden kohlensauren Salze darstellen lassen, sind in Wasser leicht löslich, ausgenommen das Silbersalz, welches schwer löslich ist.

Versuche, Verbindungen der Sulfanilidsäure mit Mineralsäuren darzustellen, wie solche bei der Anthranilsäure existiren, blieben erfolglos. Concentrirte Schwefelsäure und

Salzsäure lösen die Sulfanilidsäure zwar leichter in der Wärme als Wasser, jedoch scheidet sich die unveränderte Säure beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen aus. Merkwürdig ist der Umstand, dafs aus der Lösung in Säuren niemals die rhombischen Tafeln erhalten werden. Auch beim Hinüberleiten von gasförmiger Salzsäure über erwärmte Sulfanilidsäure konnte keine Verbindung der beiden erzielt werden. Es scheint demnach, dafs Verbindungen, wie wir sie bei dem analogen Kohlensäurederivat kennen, hier nicht existiren. Der Grund dafür liegt vielleicht in der stärker sauren Eigenschaft der Schwefelsäure im Verhältnifs zur Kohlensäure, so dafs durch jene der basische Charakter des Anilids vollkommen aufgehoben wird.

Chlor und Jod wirken auf eine wässerige Lösung von Sulfanilidsäure nicht ein. Hingegen wirkt Brom selbst auf sehr verdünnte Lösungen derselben. Setzt man Brom zu einer heifsen wässerigen Lösung von Sulfanilidsäure, so verschwindet dasselbe und es entsteht ein weifser Niederschlag, der aus verfilzten Nadeln besteht. Derselbe vermehrt sich, bis Brom im Ueberschufs vorhanden ist. Der durch Filtration von der etwas roth gefärbten Flüssigkeit getrennte Körper ist vollkommen unlöslich in kaltem und heifsem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Derselbe schmilzt bei einer Temperatur, die wenig über 100° C. liegt und sublimirt bei höherer Temperatur in schönen glänzenden Nadeln. Von Kali und Natron wird er nicht zersetzt.

Die Analyse der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten, später vorsichtig geschmolzenen Masse wurde mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer zuletzt im Sauerstoffstrome ausgeführt. Sie ergab folgende Resultate :

I. 0,707 Grm. lieferten 0,5735 Grm. Kohlensäure und 0,081 Grm. Wasser.

II. 0,783 Grm. gaben 0,6364 Grm. Kohlensäure und 0,1025 Grm. Wasser.

III. 0,812 Grm. lieferten mit Aetzkalk in einer Röhre geglüht 1,3885 Grm. Bromsilber.

Diese Daten der Analyse stimmen auf die Formel des Tribromanilins :

	berechnet		gefunden		
C_{12}	72	21,8	22,1	22,1	—
H_4	4	1,2	1,2	1,4	—
Br_3	240	72,7	—	—	72,7
N	14	4,2			
	330	99,9.			

Es tritt demnach das Brom mit der Sulfanilidsäure nach folgender Gleichung in Wechselwirkung :

$$\underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilidsäure}} + 6\,Br = \underbrace{C_{12}H_4Br_3N}_{\text{Tribromanilin.}} + S_2O_6 + 3\,HBr$$

Setzt man zu einem Theil wässeriger Sulfanilidsäure nur halb so viel Brom, als zur vollständigen Ueberführung in Tribromanilin nöthig ist, so erhält man zwar auch reichliche Mengen von Tribromanilin, zu gleicher Zeit bildet sich aber zweifach-gebromte Sulfanilidsäure, die in Lösung bleibt und leicht durch Filtration vom Tribromanilin getrennt werden kann.

Eine interessante Zersetzung erleidet die Sulfanilidsäure durch salpetrige Säure. Leitet man nämlich in eine heifs gesättigte wässerige Lösung von Sulfanilidsäure einen raschen Strom von salpetriger Säure, so färbt sich gleich im Anfang die farblose Flüssigkeit intensiv braun und sehr bald beginnt eine heftige Gasentwickelung von reinem Stickstoff. Nachdem die Gasentwickelung nachgelassen hat, läfst man erkalten, und weder jetzt noch beim Eindampfen der Flüssigkeit scheidet sich unveränderte Sulfanilidsäure aus. Durch Concentration der braunen Lösung im Wasserbade erhält man

einen dickflüssigen, stark sauer reagirenden Rückstand, der mit Wasser verdünnt durch kohlensaure Salze neutralisirt werden kann. Die auf diese Weise erhaltenen Salze sind vollkommen stickstofffrei, und es hat demnach, wie aus späteren analytischen Belegen hervorgehen wird, die salpetrige Säure auf die Sulfanilidsäure unter diesen Umständen in gleicher Weise gewirkt, wie auf die Anthranilsäure. Wir erhalten eine der Salicylsäure analoge Oxyphenylschwefelsäure.

Die merkwürdige Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidosäuren, deren Kenntnifs wir Griefs verdanken, veranlafsten auch mich, in dieser Richtung Versuche anzustellen. Da die Sulfanilidsäure in Alkohol unlöslich ist, so wurde dieselbe sehr fein gerieben in einem Stöpselcylinder in Alkohol suspendirt und durch die Masse unter öfterem Umschütteln ein rascher Strom von salpetriger Säure geleitet. Nach einiger Zeit nahm die pulverige Masse an Volumen bedeutend zu und bei hinlänglichem Einleiten füllte sich der ganze Cylinder mit einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei an. Durch Abfiltriren und Auswaschen der krystallinischen Masse mit reinem Alkohol erhielt ich die anfangs gelb gefärbten Nadeln vollkommen rein. Dafs auf diese Weise ein den Griefs'schen Stickstoffverbindungen analoger Körper entstanden sei, ging aus der Explodirbarkeit desselben beim Erhitzen, sowie aus seiner Unbeständigkeit gegen Kali- und Natronlauge hervor. Die nähere Beschreibung dieses Körpers wird weiter unten folgen.

Dibromsulfanilidsäure $HO.\left(C_{12}\begin{cases}H_3\\Br_2\\H\end{cases}\right)N\ S_2O_5 + 3\ aq.$

Sie bildet sich, wie schon erwähnt, bei Einwirkung von 4 Aeq. Brom auf 1 Aeq. Sulfanilidsäure, welches in Wasser gelöst ist, neben Tribromanilin, freier Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure. Die Reaction geht, wenn man von

der Bildung des Tribromanilins absieht, nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilidsäure}} + 4\,Br = \underbrace{C_{12}H_5Br_2NS_2O_6}_{\text{Dibromsulfanilidsäure.}} + 2\,HBr$$

Aus der vom Tribromanilin abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch Chlorbaryum die Dibromsulfanilidsäure aus. Der Niederschlag, welcher noch etwas schwefelsauren Baryt enthält, ist in kaltem Wasser fast unlöslich; man kann daher die gleichzeitig gebildete Bromwasserstoffsäure und das überschüssige Chlorbaryum durch Auswaschen auf einem Filter leicht entfernen. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, worin das Barytsalz leicht löslich ist, erhält man dasselbe beim Erkalten vollkommen frei von schwefelsaurem Baryt in prachtvollen langen weifsen Nadeln. Durch Zerlegung des reinen Barytsalzes in wässeriger Lösung mit der genau bestimmten Menge Schwefelsäure erhält man nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts eine Lösung von reiner Dibromsulfanilidsäure, welche man durch Eindampfen im Wasserbade leicht zur Krystallisation bringen kann. Alle Versuche, die Bildung von Tribromanilin bei diesem Procefs vollkommen zu hindern, waren vergeblich. Am wenigsten erhält man von diesem lästigen Nebenproduct, wenn man sulfanilidsauren Baryt in kalter wässeriger Lösung mit der entsprechenden Menge Brom in einem Kolben unter öfterem Umschütteln behandelt. Entweder läfst man hierbei das Brom tropfenweise in die Lösung fallen, oder leitet es dampfförmig ein. Das so direct gebildete Barytsalz der gebromten Säure scheidet sich sofort aus und wird durch Abfiltriren, Auswaschen und Umkrystallisiren, wie oben erwähnt, gereinigt.

Die Dibromsulfanilidsäure krystallisirt aus wässeriger Lösung in grofsen farblosen säulenförmigen Krystallen, die bei langsamem Verdunsten der Flüssigkeit besonders schön erhalten werden. Dieselben enthalten drei Aeq. Krystall-

wasser, welches sie schon an freier Luft nach und nach verlieren, rasch aber entweicht es bei einer Temperatur von 110° C. Durch den Verlust des Krystallwassers werden die durchsichtigen und glänzenden Krystalle matt und undurchsichtig.

1,7805 Grm. zwischen Fliefspapier getrocknete Säure verlor bei 110° C. 0,134 Grm. Wasser. Diese Zahl entspricht 3 Aeq. Wasser.

Theorie	Versuch
7,53	7,52.

Die Dibromsulfanilidsäure ist sehr leicht löslich in kaltem wie in heifsem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, leichter in warmem. Die concentrirte wässerige Lösung, welche nicht krystallisirt, erstarrt sofort zu einem Haufwerk von Nadeln bei einem Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure. Diese Krystalle sind die reine Säure und nicht etwa eine Verbindung derselben mit Schwefelsäure; die Krystallisation wird durch die Wasserentziehung der Schwefelsäure bewirkt. Die wässerige Säure hat einen stark sauren kühlenden Geschmack, sie wird durch Chlorbaryum, essigsaures Blei und salpetersaures Silber gefällt. Die Niederschläge bestehen aus kleinen farblosen Nadeln und sind die entsprechenden Salze der Dibromsulfanilidsäure. In der Wärme zerlegt eine concentrirte Lösung der Säure das Wasser bei Gegenwart von Zink, indem sich das gebildete Zinksalz unter Wasserstoffentwickelung ausscheidet.

Die Dibromsulfanilidsäure ist in hoher Temperatur sehr beständig, sie verträgt eine Hitze von 180° C. Wenige Grade über 180° fängt sie an sich zu zerlegen, unter Bildung von Tribromanilin, welches sublimirt; zu gleicher Zeit wird schweflige Säure frei und es bleibt eine schwer verbrennliche Kohle zurück.

Beim Erhitzen mit Kali oder Kalkhydrat giebt die feste Säure ebenfalls Tribromanilin, und nicht etwa, wie man er-

warten sollte, Dibromanilin. Chlorgas wirkt auf die wässerige Säure in der Art, dafs die farblose Flüssigkeit sich braunroth färbt und beim nachherigen Erhitzen einen ölartigen Körper von penetrantem Geruche ausscheidet, dessen Natur ich nicht weiter untersucht habe. Die salpetrige Säure wirkt auf die wässerige, stark kochende Lösung der Dibromsulfanilidsäure in gleicher Weise, wie auf die Sulfanilidsäure. Die Flüssigkeit entwickelt gleich nach dem Einleiten unter starker Bräunung Stickstoff. Nach einiger Zeit enthält die stark sauer reagirende Flüssigkeit keine Spur der ursprünglichen Säure. Läfst man hingegen die salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung der zweifach-gebromten Sulfanilidsäure wirken, so färbt sich nach den ersten Blasen die Flüssigkeit etwas dunkler und nach einiger Zeit gesteht die ganze Lösung bei etwas starker Concentration zu einem aus gelben Schuppen bestehenden Krystallbrei. Auch diese Substanz besitzt alle die Eigenschaften, welche diese Art Körper characterisiren.

0,601 Grm. bei 100° C. getrocknete Dibromsulfanilidsäure wurden mit chromsaurem Bleioxyd*) und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt; sie lieferten 0,484 Grm. Kohlensäure und 0,0905 Grm. Wasser, entsprechend 21,9 pC. Kohlenstoff und 1,66 pC. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	21,8	21,96
H_5	5	1,5	1,66
Br_2	160	48,3	—
N	14	4,2	—
S_2	32	9,6	—
O_6	48	14,5	—

*) Die Beobachtung von Carius, dafs nicht bis zum Schmelzen erhitztes chromsaures Bleioxyd beim Verbrennen von schwefelhaltigen Substanzen das Auftreten von schwefliger Säure in dem Chlorcalciumrohr verhindere, habe ich auch beim Verbrennen mit Kupferoxyd in der Art benutzt, dafs ich eine ungefähr zoll-

Salze der Dibromsulfanilidsäure. — Die Darstellung derselben unterliegt keiner Schwierigkeit, da die Dibromsulfanilidsäure die kohlensauren Salze zerlegt. Alle von mir dargestellten Salze krystallisiren in schönen nadelförmigen Krystallen und sind mehr oder weniger in Wasser leicht löslich.

Dibromsulfanilids. Baryt $BaO \cdot \left(C_{12}\begin{matrix}H_3\\Br_2\\H\end{matrix}\right)N S_2O_5 + 2aq.$ — Dieses Salz bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung der freien Säure und somit auch der übrigen Salze. Seine Darstellung wurde schon oben ausführlich besprochen. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, leicht dagegen in heifsem Wasser, und krystallisirt aus verdünnter heifser Lösung beim Erkalten in prachtvollen, oft zolllangen Nadeln. Dieselben enthalten zwei Aequivalent Krystallwasser, welches sie bei 110° C. vollkommen verlieren, ohne ihr Ansehen und ihre Beschaffenheit zu ändern. Sie ertragen eine sehr hohe Temperatur ohne Zersetzung; der trockenen Destillation unterworfen liefern sie Tribromanilin als Zersetzungsproduct.

1,7265 Grm. verloren bei 110° C. getrocknet 0,0867 Grm. Wasser.

Theorie	Versuch
4,7	5,0.

I. 0,573 Grm. bei 110° C. getrocknet wurden mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd und metallischem Kupfer verbrannt und lieferten 0,3755 Grm. Kohlensäure und 0,0635 Grm. Wasser, entsprechend 18,0 pC. C und 1,3 pC. H.

II. 0,7125 Grm. in kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt lieferten 0,2035 Grm. schwefelsauren Baryt = 16,8 pC. Ba.

III. 0,5395 Grm. mit reinem Aetzkalk in einer Röhre erhitzt und durch Salpetersäure zerlegt lieferten 0,5077 Grm. Bromsilber = 40,0 pC. Br.

---

lange Schicht chromsaures Bleioxyd im Verbrennungsrohr vorlegte. Ich habe bei richtiger Leitung der Analyse in der ersten Kugel des Chlorcalciumrohres das Wasser immer ohne saure Reaction gefunden.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
C_{12}	72,0	18,0	18,0	—	—
H_4	4,0	1,0	1,3	—	—
N	14,0	3,5	—	—	—
S_2	32,0	8,0	—	—	—
Br_2	160,0	40,1	—	—	40,0
Ba	68,6	17,2	—	16,8	—
O_6	48,0	12,0	—	—	—
	398,6	99,8.			

Dibromsulfanilids. Bleioxyd $PbO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\\H\end{matrix}\right.\right)NS_2O_5 + 2aq.$

— Dieses Salz entsteht durch directe Fällung der reinen wässerigen Säure mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd. Der Niederschlag wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser auf einem Filter vom überschüssigen Fällungsmittel befreit; durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man das Salz beim Erkalten in schönen farblosen Nadeln, welche zwei Aeq. Krystallwasser enthalten. Es ist vollkommen luftbeständig und verliert erst bei 110° C. sein Wasser.

0,876 Grm. verlieren bei 110° C. 0,035 Grm. Wasser = 3,9 pC. Die Theorie verlangt 3,9 pC.

0,4135 Grm. bei 110° C. getrocknet lieferten mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure 0,14 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 23,1 pC. Die Formel verlangt 23,9 pC.

Dibromsulfanilids. Silberoxyd $AgO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\\H\end{matrix}\right.\right)NS_2O_5.$—

Das Silbersalz wird wie das Bleisalz leicht durch directe Fällung der wässerigen Dibromsulfanilidsäure mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Durch Auswaschen und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gewinnt man es in schönen nadelförmigen Krystallen rein. Diese Krystalle, welche kein Wasser enthalten, sind etwas röthlich gefärbt,

da durch Kochen mit Wasser Spuren von Silber reducirt werden.

1,122 Grm. in Wasser gelöst unter Zusatz von etwas Salpetersäure lieferten mit Chlorwasserstoffsäure gefällt 0,3595 Grm. Chlorsilber = 24,6 pC. Ag. Die Theorie verlangt 24,6 pC.

Dibromsulfanilidsaures Kali oder *Natron* erhält man leicht durch Neutralisiren der reinen wässerigen Säure mit den kohlensauren Salzen derselben. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und scheiden sich aus concentrirter wässeriger Lösung auf Zusatz von starkem Alkohol in schönen nadelförmigen Krystallen aus.

Das Zink- und Kalksalz erhält man in gleicher Art durch Zerlegung der kohlensauren Salze derselben mittelst einer Lösung von Dibromsulfanilidsäure, ersteres auch, wie bereits erwähnt, durch Einwirkung der wässerigen Säure auf metallisches Zink. Beide sind in Wasser ziemlich leicht löslich und scheiden sich in schönen nadelförmigen Krystallen aus concentrirter Lösung aus.

Die Disulfanilidsäure durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Säure zu ätherificiren, blieb ohne Erfolg.

Diazophenylschwefelsäure $HO \cdot C_{12}\binom{H_3}{N_2}S_2O_5$.

Aufser der Seite 138 erwähnten Darstellung dieses Körpers bildet sich derselbe auch aus wässeriger Lösung, sobald man in dieselbe erst dann einen raschen Strom salpetriger Säure leitet, wenn sie so weit erkaltet ist, dafs eine Ausscheidung von Sulfanilidsäure beginnt. Man sieht alsbald die Diazophenylschwefelsäure sich in kleinen Nadeln absetzen, die aber zum gröfsten Theil in der heifsen Lösung unter Stickstoffentwickelung eine Zersetzung erleiden. Auf diese Art wird zwar nur eine geringe Ausbeute erhalten, indessen ist die Bildung aus wässeriger Lösung, wie mir scheint, nicht

ohne theoretisches Interesse, weil hierin der Beweis liegt, dafs durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine wässerige Lösung der Amidosäuren stickstoffhaltige Körper als primäre Producte entstehen. Durch Zerlegung derselben mit heifsem Wasser treten dann erst die stickstofffreien Körper als secundäre Producte auf. — Es sei hier noch erwähnt, dafs auch die Diazoverbindung entsteht, wenn man salpetrige Säure gasförmig auf trockene feingepulverte Sulfanilidsäure wirken läfst, jedoch ist diese Einwirkung nur oberflächlich und nie vollkommen.

Die Diazophenylschwefelsäure ist unlöslich in kaltem Alkohol, von kochendem wird sie unter Stickstoffentwickelung zerlegt. Dieselbe ist auch in kaltem Wasser unlöslich, leicht jedoch in Wasser von 60 bis 70° C. Sie scheidet sich aus dieser Lösung durch rasches Abkühlen, am besten mittelst Eises, in farblosen kleinen Nadeln aus. Da man nie ganz sicher ist, ob bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die in Alkohol suspendirte Sulfanilidsäure eine vollständige Umsetzung der letzteren stattgefunden hat, so kann man durch vorsichtiges Auflösen in Wasser von der angegebenen Temperatur und Abfiltriren, sowie rasches Abkühlen durch Eiswasser, eine Trennung der gebildeten Diazosäure von der Sulfanilidsäure bewirken. Die wässerige Lösung ist höchst unbeständig und fortwährend in Zersetzung begriffen, was aus der steten Stickstoffentwickelung ersichtlich ist, die bei etwas höherer Temperatur der Lösung rasch zunimmt, sowie auch bei starkem Bewegen derselben.

Die lufttrockene Substanz kann in gröfserer Menge die Temperatur des Wasserbades nicht ertragen, es erfolgt oft unter heftiger Explosion eine Zerlegung, unter Hinterlassung eines braunen wolligen Körpers. Dieselbe Zersetzung unter Explosion findet beim Reiben der trockenen Substanz in einer harten Schale oder durch einen Hammerschlag statt. Einige

Krystallnädelchen, in einem Haarröhrchen im Oelbade erhitzt, wurden jedoch erst bei 120° C. zerlegt.

I. 0,4285 Grm. von der aus Wasser umkrystallisirten und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden mit Kupferoxyd unter Vorlage von chromsaurem Bleioxyd und metallischem Kupfer zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt und lieferten 0,6145 Grm. Kohlensäure und 0,091 Grm. Wasser.

II. Die Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode ausgeführt gab bei 0,425 Grm. Substanz 52,1 CC. Stickstoff bei 0° C. und 760^{mm} Barometerstand, entsprechend 0,0653 Grm. Stickstoff. Diese Zahlen stimmen mit der Formel überein:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II
C_{12}	72	39,1	39,1	—
H_4	4	2,2	2,3	—
N_2	28	15,2	—	15,5
S_2	32	17,4	—	—
O_6	48	26,0	—	—
	184	99,9.		

Wie kochendes Wasser unter Stickstoffentwickelung die Diazosäure zerlegt, so wirkt eine wässerige Lösung der Alkalien schon in der Kälte. Es tritt hier eine heftige Stickstoffentwickelung unter starker Bräunung der Flüssigkeit ein. Läfst man statt wässerigen Ammoniaks gasförmiges auf die feste Substanz wirken, so erfolgt augenblicklich unter starker Wärmeentwickelung und heftiger Explosion eine Zerlegung.

Eine gleiche Zersetzung unter Stickstoffentwickelung erleidet der neue Körper durch kochende concentrirte Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Es findet hierbei eine schwache Bräunung der Flüssigkeit statt.

Läfst man auf in Wasser suspendirte Diazophenylschwefelsäure gasförmigen Schwefelwasserstoff wirken, so findet sofortige Zerlegung unter Stickstoffentwickelung statt. Die Krystalle verschwinden und die Flüssigkeit, welche nach beendigter Reaction klar, aber intensiv gelb gefärbt ist, trübt sich nach einiger Zeit, indem sich Schwefel krystallinisch

abscheidet. Ein Versuch, ob Aethylsulfid eine ähnliche Zersetzung bewirke, wie Schwefelwasserstoff, blieb selbst in der Wärme ohne Erfolg.

Die oben erwähnte Bildung dieses neuen Körpers geschieht nach folgender Gleichung :

$$C_{12}H_7NS_2O_6 + NO_3 = C_{12}H_4N_2S_2O_6 + 3\,HO.$$

Wir haben also hier eine gleiche Reaction mit derjenigen, welche Griefs bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidonitrophenylsäure beobachtet hat. Wie dort Diazodinitrophenol entsteht*), so bildet sich hier Diazophenylschwefelsäure.

Auffallen mufs es, dafs wir durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Derivate der Schwefelsäure aus der amidirten Phenylreihe ganz andere Zersetzungsproducte erhalten, als durch die gleiche Reaction auf die entsprechenden Kohlensäurederivate. Griefs hat bekanntlich die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidobenzoësäure und Anthranilsäure studirt und im ersteren Fall eine Doppelsäure von der Zusammensetzung $C_{28}H_{11}N_3O_8$, die er Diazoamidobenzoësäure nennt, im anderen Fall aber eine dreibasische Säure gefunden, welche freie Salpetersäure mit 2 Aeq. Diazosäure verbunden enthält. Letztere hat die Zusammensetzung

$$3\,HO.\left(\begin{matrix}2\,(C_{14}H_8N_2O_3)\\NO_5\end{matrix}\right)$$

und ist von ihm Diazosalyl-Salpetersäure genannt worden. **)

Dafs, abgesehen von den analytischen Resultaten, mein neuer Körper weder eine mit Sulfanilidsäure vereinigte Diazoverbindung ist, noch dafs sie Salpetersäure enthält, geht daraus hervor, dafs beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure niemals Chlor frei wird, noch aus der durch Kochen mit Wasser zerlegten Säure Sulfanilidsäure erhalten werden kann.

*) Diese Annalen CXIII, 205.

**) Daselbst CXVI, 4 und 43.

Griefs fand, dafs durch Erhitzen der Doppelsäure aus Benzaminsäure mit Natronkalk nur ein Theil des Stickstoffs im Will-Varrentrapp'schen Apparate als Ammoniak bestimmt werden konnte. Zerlege ich die Diazophenylschwefelsäure mit Natronkalk, so entweicht der Stickstoff gasförmig und keine Spur von Ammoniak wird gebildet, wie folgender analytischer Beleg zeigt.

0,4175 Grm. wurden mit Natronkalk geglüht und in 20 CC. Normalschwefelsäure geleitet. Diese erforderten nach vollkommener Verbrennung 19,9 CC. Normalkalilauge zur Neutralisation.

Ich erhielt sehr oft beim Einleiten von salpetriger Säure in eine bis zum Auskrystallisiren erkaltete Lösung von Sulfanilidsäure eine braune Flüssigkeit unter Stickstoffentwickelung. Beim Unterbrechen des Gasstromes und durch Abkühlen mittelst Eiswassers schieden sich goldgelbe Krystallblättchen ab, die beim Trocknen einen schönen Seideglanz annahmen und keine Aehnlichkeit mit Sulfanilidsäure hatten. Ich glaubte anfangs, diesen Körper für eine der Griefs'schen Doppelsäure analoge Verbindung halten zu dürfen, jedoch stimmten die Reactionen mit der reinen Sulfanilidsäure überein und durch Umkrystallisiren erhielt ich letztere auch in den characteristischen rhombischen Tafeln. Die Analyse lieferte ferner den Beweis, dafs die so entstehende Säure gleiche Zusammensetzung mit der Sulfanilidsäure hat, die hier nur in dieser eigenthümlichen Krystallisation auftritt.

0,5065 Grm. Substanz gaben 0,7735 Grm. Kohlensäure und 0,1985 Grm. Wasser, entsprechend 41,6 pC. C und 4,3 pC. Wasserstoff; die reine Sulfanilidsäure verlangt 41,6 pC. C und 4,0 pC. Wasserstoff.

Oxyphenylschwefelsäure.

Die Diazophenylschwefelsäure wird, wie bereits bemerkt, von Wasser über 80° C. unter Stickstoffentwickelung zerlegt. Es geht bei dieser Reaction aller Stickstoff gasförmig fort und man erhält eine dunkelbraun gefärbte, stark sauer rea-

girende Flüssigkeit. Dafs hierbei aller Stickstoff ausgetrieben wird, wurde quantitativ in folgender Weise festgestellt. In einem langhalsigen Kölbchen wurde eine bestimmte Menge Substanz mit Wasser übergossen und hierauf durch ein Gasleitungsrohr, welches durch Caoutchouc mit einem Kohlensäureapparat verbunden war, mit Kohlensäure gefüllt, während durch ein knieförmiges Rohr die atmosphärische Luft aus dem mit doppelt durchbohrtem Kork geschlossenen Kölbchen entweichen konnte. Sperrt man letzteres Rohr unter Kalilauge durch eine ebenfalls damit gefüllte calibrirte Röhre ab, so kann man mit dem Erhitzen des Kölbchens beginnen. Fängt die Stickstoffentwickelung an, so schliefst man durch einen an der Caoutchoucverbindung angebrachten Quetschhahn den Kohlensäureapparat ab. Die Gasentwickelung geht ruhig vor sich und ist beim Sieden der Flüssigkeit beendet. Leitet man nun durch Oeffnen des Caoutchoucventils wieder Kohlensäure durch den Apparat, so erhält man allen Stickstoff in die vorgelegte Röhre übergeführt. Auf diese Weise lieferten:

1,205 Grm. Substanz bei 0° C. und 760^{mm} Druck 146,2 CC. Stickstoff, welche 0,1834 Grm. entsprechen.

Berechnet	Gefunden
15,2	15,2.

Geht die Zerlegung wie im eben beschriebenen Fall bei Abschlufs der Luft vor sich und concentrirt man die im Kölbchen zurückbleibende Flüssigkeit durch Eindampfen im Wasserbad, während immerfort Kohlensäure durch dasselbe strömt, so erhält man eine syrupartige, hellbraun gefärbte Flüssigkeit, die weder unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, noch unter dem Exsiccator krystallisirt. Die auf diese Art dargestellte Flüssigkeit liefert, mit kohlensauren Salzen neutralisirt, die Salze der betreffenden Basen, welche alle in Wasser sehr leicht löslich sind und erst beim Eindampfen

bis zur Trockne im Wasserbad als krystallinische Massen erhalten wurden. Diese Salze sind identisch mit denen, die man durch Neutralisation der braun gefärbten Flüssigkeit gewinnt, welche letztere aus der Einwirkung der salpetrigen Säure auf kochende Lösung von Sulfanilidsaure resultirt.

Da die Säure selbst in einem zur Analyse nicht brauchbaren Zustand erhalten werden konnte, so habe ich ihre Salze analysirt und dadurch festgestellt, dafs Oxyphenylschwefelsäure gebildet wird, und zwar nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{C_{12}H_4N_2S_2O_6}_{\text{Diazophenylschwefelsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_6S_2O_8}_{\text{Oxyphenylschwefelsäure.}} + 2\,N$$

Es hat also hier ein Austausch von zwei Atomen Stickstoff gegen zwei Atome Wasser stattgefunden. Nehmen wir an, dafs die Diazophenylschwefelsäure das Phenylradical, in welchem 2 Aeq. Stickstoff 2 Aeq. Wasserstoff substituiren (zu welcher Annahme uns alle Reactionen dieser stickstoffhaltigen Körper berechtigen), enthält, so müssen wir schliefsen, dafs die Elemente von zwei Atomen Wasser in das Phenylradical aufgenommen werden. Die Hauptstütze für diesen Schlufs bildet der Umstand, dafs die zwei Atome Sauerstoff keinen Einflufs auf die Basicität der Säure haben. Denken wir uns nach Kolbe die Gruppirung der Atome dieses sauerstoffhaltigen Radicals wie in der analogen Salicylsäure, so erhalten wir dieselbe durch folgende Formel ausgedrückt :

$$HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)S_2O_5.$$

Ich habe keine besondere Reaction für die Oxyphenylschwefelsäure finden können; sie wird nicht wie die analoge Salicylsäure durch Eisenchlorid gefärbt.

Oxyphenylschwefels. Baryt $BaO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)S_2O_5 + x\,aq.$ — Das Barytsalz wurde durch Neutralisiren der Säure mit reinem kohlensaurem Baryt und Eindampfen im Wasserbad als ein

braun gefärbter krystallinischer Rückstand erhalten. Derselbe zeigte sich unter dem Mikroscop aus feinen Nadeln bestehend. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle und Auspressen zwischen Fliefspapier wurde die gelbe Färbung so viel wie möglich entfernt, immer jedoch behielt die Salzmasse einen gelblichen Schein, der mir von dem Eindampfen der concentrirten Lösung an der Luft und der dabei stattfindenden Zersetzung herzukommen scheint. Das Salz ist aufserordentlich löslich in kaltem wie heifsem Wasser, es verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden; für sich mit etwas festem Kali erhitzt liefert es unter Hinterlassung von schwefelsaurem Kali Phenyloxydhydrat als Destillationsproduct.

I. 0,737 Grm. bei 110° C. getrocknet lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,816 Grm. Kohlensäure und 0,1565 Grm. Wasser.

II. 0,6855 Grm. Substanz lieferten 0,746 Grm. Kohlensäure und 0,1405 Grm. Wasser.

III. 1,0625 Grm. lieferten mit Schwefelsäure aus wässeriger Lösung, welcher etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt war, 0,502 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Daten entsprechen der oben angeführten Formel, wie folgt:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	72,0	29,8	30,3	29,6	—
H_5	5,0	2,1	2,3	2,2	—
S_2	32,0	13,2	—	—	—
Ba	68,5	28,3	—	—	27,7
O_8	64,0	26,5	—	—	—
	241,5	99,9.			

Dioxyphenylschwefels. Silberoxyd $AgO.\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)S_2O_5$. — Neutralisirt man die freie Säure in kalter Lösung mit kohlensaurem Silberoxyd, so erhält man das Silbersalz in wässeriger Lösung. Durch Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure

bleibt es etwas braun gefärbt krystallinisch zurück. Es erträgt im trockenen Zustand eine ziemlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden.

I. 0,727 Grm. wurden mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd und später im Sauerstoffstrom verbrannt und lieferten 0,672 Grm. Kohlensäure und 0,118 Grm. Wasser.

II. 1,225 Grm. wurden in Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst und durch Chlorwasserstoffsäure gefällt und lieferten 0,62 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{12}	72	25,6	25,3	—
H_5	5	1,7	1,7	—
S_2	32	11,3	—	—
Ag	108	38,4	—	38,0
O_8	64	22,8	—	—
	281	99,8.		

Von den übrigen Salzen der Oxysäure habe ich noch das Kali-, Ammoniak- und Bleisalz dargestellt, ohne weitere Analysen mit ihnen vorzunehmen. Sie sind alle drei in Wasser sehr leicht löslich und können nur durch Eindampfen als krystallinische Rückstände erhalten werden.

Das Kali-, Ammoniak- und Barytsalz bilden sich auch direct bei Behandlung der Diazosäure mit einer wässerigen Lösung der betreffenden Metalloxydhydrate. Die Zerlegung geht unter Stickstoffentwickelung schon in der Kälte vor sich und bei Anwendung von concentrirter Lösung findet die Zersetzung unter sehr rapider, beinahe explosionsartiger Stickstoffentwickelung statt. Doch liefert diese Darstellung keine reine Substanz, da es schwierig ist, theils die sehr braun gefärbte Masse zu entfärben, theils auch die freien Alkalien von dem Salze zu trennen.

Phenylschwefelsäure.

Mit absolutem Alkohol gekocht erleidet die Diazophenylschwefelsäure keine Zersetzung, kocht man sie aber mit

90procentigem Alkohol, so geht, wie früher bemerkt worden ist, eine Zersetzung unter Stickstoffentwickelung vor sich, zu gleicher Zeit werden grofse Mengen von Aldehyd gebildet. Die im Wasserbad eingedampfte Flüssigkeit ist von tiefbrauner Farbe, syrupartiger Consistenz und sehr stark saurer Reaction. Das durch Neutralisiren der wässerigen Säure mit kohlensaurem Bleioxyd hervorgebrachte Bleisalz wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren so viel wie möglich farblos erhalten, jedoch lieferte die Analyse desselben den Beweis, dafs ich es nicht mit einer reinen Substanz zu thun hatte. Das Salz war vollkommen stickstofffrei und die analytischen Resultate deuteten auf ein Gemenge von phenylschwefelsaurem und oxyphenylschwefelsaurem Blei hin. Diese Verunreinigung durch Oxyphenylschwefelsäure schien mir durch den Wassergehalt des Alkohols herbeigeführt zu sein. Da der höhere Siedepunkt des wasserhaltigen Alkohols der Grund zu sein schien, wefshalb durch ihn eine Zerlegung der Diazosäure und nicht durch absoluten Alkohol herbeigeführt wird, so versuchte ich, absoluten Alkohol, welcher unter einem höheren Druck zum Sieden gebracht wurde, auf die Diazosäure und zwar in folgender Art einwirken zu lassen. Ein Kölbchen wurde mittelst eines gut schliefsenden durchbohrten Korkes mit einer zweimal rechtwinkelig gebogenen Glasröhre, deren einer nicht mit dem Kölbchen in Verbindung stehender Schenkel die Länge von ungefähr 380^{mm} hatte, versehen. In demselben wurden ungefähr 3 Grm. der reinen Diazoverbindung mit ganz absolutem Alkohol übergossen und hierauf die Röhre aufgesetzt. Nachdem der eine lange Schenkel in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder ganz eingetaucht war, wurde das durch eine Klemmschraube festgehaltene Kölbchen erwärmt. Sehr bald, bevor noch die Flüssigkeit siedet, fängt dann die Stickstoffentwickelung langsam an, und nach einiger Zeit ist die Säure völlig gelöst resp. zerlegt.

Die etwas braun gefärbte Flüssigkeit wird in einer Schale im Wasserbad eingedampft. Es treten solche Mengen von Aldehyd auf, dafs sie im geschlossenen Raum leicht lästig werden. Die syrupartige braun gefärbte Flüssigkeit konnte unter keinen Umständen zum Krystallisiren gebracht werden. Sie zerlegt sich unter Schwärzung bei ungefähr 150° C. Da sie selbst nicht in einer zum Analysiren brauchbaren Form erhalten werden konnte, so habe ich mich auf die Analyse der folgenden Salze beschränkt, deren Zusammensetzung schliefsen läfst, dafs die Diazophenylschwefelsäure durch absoluten Alkohol, welcher unter stärkerem Drucke siedet, in Phenylschwefelsäure umgesetzt wird. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underbrace{C_{12}H_4N_2S_2O_6}_{\text{Diazophenylschwefelsäure}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_{12}H_6S_2O_6}_{\text{Phenylschwefelsäure}} + \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd.}} + 2N$$

Phenylschwefels. Bleioxyd $PbO \cdot (C_{12}H_5)S_2O_5 + x\,aq.$ — Man erhält dieses Salz durch Neutralisiren der wässerigen reinen Säure mit kohlensaurem Bleioxyd in Lösung; durch Eindampfen derselben im Wasserbad bekommt es als krystallinische stark braun gefärbte Masse. Um die färbende Substanz zu entfernen, habe ich das Bleisalz mehrmals durch Schwefelwasserstoff aus kochender Lösung zerlegt. Auf diese Art und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt erhält man es beim Eindampfen als einen farblosen krystallinischen Rückstand. Es ist so leicht löslich in Wasser, dafs es selbst aus sehr concentrirten Lösungen nicht in guten Krystallen erhalten wird. In Alkohol ist es schwer löslich.

I. 0,367 Grm. bei 110° C. getrocknet und mit Kupferoxyd bei vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd verbrannt lieferten 0,3685 Grm. Kohlensäure und 0,071 Grm. Wasser.

II. 0,801 Grm. lieferten mit concentrirter reiner Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure zersetzt 0,464 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{12}	72	27,6	27,3	—
H_5	5	1,9	2,1	—
S_2	32	12,3	—	—
Pb	103,7	39,7	—	39,6
O_6	48	18,4	—	—
	260,7	99,9.		

Phenylschwefels. Baryt $BaO . (C_{12}H_5)S_2O_5 + x$ aq. — Durch Behandlung der möglichst farblosen wässerigen Säure mit kohlensaurem Baryt und Eindampfen im Wasserbad erhält man das Barytsalz als krystallinischen Rückstand. Dasselbe ist wie das Bleisalz leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; es enthält Krystallwasser, welches vollständig bei 110° C. entweicht. Erst in sehr hoher Temperatur tritt Zerlegung ein.

I. 0,5405 Grm. gaben bei 110° C. getrocknet, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,636 Grm. Kohlensäure und 0,1235 Grm. Wasser.

II. 0,8956 Grm. in Wasser gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wurden kochend mit Schwefelsäure gefällt. Sie gaben 0,4465 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die Formel verlangt :

31,9 pC. C, 2,2 pC. H und 30,8 pC. Ba.

Gefunden :

32 pC. C, 2,5 pC. H und 29,3 pC. Ba.

Die auf diese Weise erhaltene Phenylschwefelsäure ist gleich zusammengesetzt mit der von Mitscherlich durch Behandlung des Benzols mit rauchender Schwefelsäure erhaltenen Säure, welche er Sulfobenzidinsäure genannt hat. Aber wie ich aus den von mir angestellten Vergleichen schliefse, ist diese mit jener nicht identisch. Die aus Benzol dargestellte Säure erhält man beim Eindampfen im Wasserbad als eine krystallisirte, an der Luft leicht zerfliefsliche Masse, die unter dem Mikroscop aus feinen Schüppchen be-

stehend erscheint. Niemals habe ich die aus der Diazophenylschwefelsäure dargestellte Säure zur Krystallisation bringen können. Das aus der Mitscherlich'schen Säure dargestellte Baryt- und Bleisalz ist zwar ebenfalls in Wasser leicht löslich, aber dabei krystallisirbar und schiefst bei einer gewissen Concentration sogar in wohlausgebildeten grofsen Nadeln an. Nehmen wir noch hinzu, dafs die direct aus Benzol gewonnene Säure eine viel höhere Temperatur verträgt, so glaube ich mich zu der Vermuthung berechtigt, dafs wir es hier mit zwei isomeren Säuren zu thun haben, die vielleicht in derselben Beziehung zu einander stehen, wie die Benzoësäure zur Salylsäure. Sollte sich diese Vermuthung durch weitere Thatsachen bestätigen, so würden wir die Mitscherlich'sche Säure als die Benzylschwefelsäure, welche dann der Benzoësäure analog wäre, anzusprechen haben, während die von mir dargestellte die wirkliche Phenylschwefelsäure zu nennen und ihr gleiche Constitution mit der Salylsäure zuzuschreiben sei.

Diazodibromphenylschwefelsäure $HO . \left(C_{12} \begin{Bmatrix} H \\ Br_2 \\ N_2 \end{Bmatrix} \right) S_2O_5.$

Die Darstellung dieser stickstoffhaltigen Substanz, welche zu der Dibromsulfanilidsäure in der nämlichen Beziehung steht, wie die Diazophenylschwefelsäure zur Sulfanilidsäure, erhält man viel leichter als jene, weil man die salpetrige Säure hier auf eine alkoholische Lösung der Dibromsulfanilidsäure wirken lassen kann. Sie scheidet sich, wie schon Seite 141 erwähnt, sehr bald nach dem Einleiten in schönen gelben Schüppchen reichlich aus. Die ganze Reaction verläuft so rasch, dafs sie nach wenigen Minuten beendet ist. Die so dargestellte Diazodibromphenylschwefelsäure wird durch Filtration von dem Salpeteräther haltenden Alkohol getrennt und durch Auswaschen mit reinem kaltem Alkohol gereinigt. Die luft-

trockene Substanz besteht aus gelblich-weifsen Schüppchen, die einen etwas bitteren Geschmack besitzen und sich zwischen den Fingern fettig anfühlen. Diese Verbindung ist viel beständiger als die Diazophenylschwefelsäure; sie verträgt die Hitze des Wasserbades ohne Zerlegung und erst in höherer Temperatur tritt die Zersetzung unter Verpuffung ein. Auch wird sie nicht durch noch so starkes Reiben in einem Achatmörser zerlegt. In Alkohol ist sie nicht ohne Zerlegung löslich, in kaltem Wasser löst sie sich kaum, leicht dagegen in heifsem; jedoch darf die Temperatur nicht bis zur Kochhitze gesteigert werden, weil sonst unter Stickstoffentwickelung und Braunwerden der Flüssigkeit Zerlegung erfolgt. Die Reactionen des Chlor-, Brom- und Schwefelwasserstoffs sind bei ihr dieselben, wie bei der nicht gebromten Diazoverbindung. Ebenso wirken die Lösungen von Alkalien und alkalischen Erden in der dort erwähnten Weise zersetzend.

Versuche, Salze der Diazodibromphenylschwefelsäure darzustellen scheiterten ebenso wie bei der Diazophenylschwefelsäure. Leitet man in eine alkoholische Lösung des dibromsulfanilidsauren Baryts salpetrige Säure, so scheidet sich sofort ein Niederschlag aus, der möglicherweise diazodibromphenylschwefelsauren Baryt enthält; da sich aber zu gleicher Zeit freie zweifach-gebromte Diazosäure neben salpetersaurem Baryt bildet und eine Trennung dieser Gemenge nicht bewerkstelligt werden konnte, so stand ich von Versuchen in dieser Richtung ab.

Von der unter dem Exsiccator und später im Luftbad getrockneten Substanz wurden :

I. 0,5015 Grm. mit Kupferoxyd unter Vorlage von chromsaurem Blei und metallischem Kupfer und später im Sauerstoffstrom verbrannt und lieferten 0,397 Grm. Kohlensäure und 0,0475 Grm. Wasser.

II. 0,685 Grm. gaben unter denselben Umständen verbrannt 0,543 Grm. Kohlensäure und 0,0445 Grm. Wasser.

III. 0,645 Grm. wurden zur Schwefelbestimmung nach Carius in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit bis zum Neutralisiren mit reinem kohlensaurem Natron versetzt und die bis zum Trocknen eingedampfte Flüssigkeit so lange über einer Berzelius'schen Lampe im Schmelzen erhalten, als sie noch Schwärzung zeigte. Aus der wässerigen Auflösung der weifsen Salzmasse fällte man durch Chlorbaryum die gebildete Schwefelsäure aus. Man erhielt so 0,4525 Grm. schwefelsauren Baryt, welcher mit allen von Carius angegebenen Cautelen vom salpetersauren Baryt befreit war.

IV. 0,4824 Grm. lieferten nach Dumas' Methode behandelt 34,7 CC. Stickstoff bei 0° C. und 760^{mm} Barometerstand. Diese entsprechen 0,0435 Grm. Stickstoff.

V. 0,524 Grm. lieferten mit reinem Kalk erhitzt 0,5695 Grm. Bromsilber.

Diese Zahlen entsprechen der oben angeführten Formel:

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{12}	72	21,0	21,5	21,6	—	—	—
H_2	2	0,6	1,0	0,7	—	—	—
Br_2	160	46,8	—	—	—	—	46,2
N_2	28	8,2	—	—	—	9,0	—
S_2	32	9,4	—	—	9,6	—	—
O_6	48	14,0	—	—	—	—	—
	342	100,0.					

Demnach verläuft hier die Reaction gerade so wie bei der Sulfanilidsäure:

$$C_{12}H_5Br_2NS_2O_6 + NO_3 = C_{12}H_2Br_2N_2S_2O_6 + 3\,HO.$$

Dibromphenylschwefelsäure $HO \cdot \left(C_{12}\begin{Bmatrix}H_3\\Br_2\end{Bmatrix}\right)S_2O_5 + 2$ aq.

Eben so wie bei der Diazophenylschwefelsäure bewirkt auch bei der zweifach-gebromten Säure unter höherem Druck kochender absoluter Alkohol eine Zerlegung in der Art, dafs aller Stickstoff entweicht und Dibromphenylschwefelsäure unter gleichzeitiger Oxydation des Alkohols zu Aldehyd

gebildet wird. Die Zerlegung wurde in demselben Apparat vollzogen, welcher bei der Darstellung der Phenylschwefelsäure beschrieben ist, die erhaltene braune Flüssigkeit wurde im Wasserbad eingeengt und erstarrte bei hinreichender Concentration zu einer krystallinischen Masse. Diese löst sich in Wasser sehr leicht mit Hinterlassung von Spuren eines harzartigen Körpers, den man durch Filtration trennt. Die sehr sauer reagirende Lösung hat einen etwas bitteren Geschmack, sie giebt mit essigsaurem Blei sowie mit Chlorbaryum und salpetersaurem Silberoxyd Niederschläge, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich sind. Um die braune Färbung der so erhaltenen Säure so viel wie möglich zu entfernen, stellte ich mir das Bleisalz durch Fällen der wässerigen Säure mit neutralem essigsaurem Blei dar. Das durch Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigte Bleisalz wurde in kochender Lösung durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit im Wasserbad erhielt ich die Säure in schönen, noch etwas gelben Nadeln, welche zwischen 84 bis 86° C. mit Beibehaltung von 2 Aeq. Krystallwasser schmolzen. Bei höherer Temperatur tritt Schwärzung ein.

I. 0,577 Grm. unter dem Exsiccator vollständig getrockneter Substanz wurden mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und lieferten 0,4535 Grm. Kohlensäure und 0,125 Grm. Wasser.

II. 0,665 Grm. eben so behandelt lieferten 0,523 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{12}	72	21,5	21,4	21,4
H_6	6	1,8	1,9	1,9
S_2	32	9,6	—	—
Br_2	160	47,9	—	—
O_8	64	19,1	—	—
	334	99,9.		

Demnach verläuft die Reaction, abgesehen vom Krystallwasser, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_2Br_2N_2S_2O_6}_{\text{Diazodibromphenyl-schwefelsäure}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_{12}H_4Br_2S_2O_6}_{\text{Dibromphenyl-schwefelsäure}} + \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd.}} + 2\,N$$

Dibromphenylschwefels. Baryt $BaO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right.\right)S_2O_5 + x\,aq.$

— Die Salze der Dibromphenylschwefelsäure entsprechen in Bezug ihrer Löslichkeit ganz denen der dibromsulfanilidsauren Salze. Man erhält das Barytsalz, wie schon angedeutet, durch directe Fällung der wässerigen Säure mit Chlorbaryum als weifsen nadelförmig-krystallinischen Niederschlag. Durch Auswaschen desselben mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem bekommt man das Salz in grofsen oft zolllangen Nadeln. Dieselben sind schwer löslich in kaltem Wasser, eben so in Alkohol. Bei 110° C. verlieren sie ihr Krystallwasser, in höherer Temperatur bis ungefähr 200° C. werden sie nicht verändert. Erhitzt man das Salz in einer Retorte, so erhält man als Destillat, unter Aushauchung von schwefliger Säure, Wasser und einen ölartigen Körper, welcher nach Bromphenyl riecht.

I. Es wurden mit chromsaurem Blei 0,56 Grm., die bei 110° C. getrocknet waren, verbrannt und lieferten 0,383 Grm. Kohlensäure und 0,065 Grm. Wasser.

II. 0,713 Grm. derselben Substanz wurden mit reinem Aetzkalk erhitzt, in Salpetersäure aufgelöst und lieferten mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 0,701 Grm. Bromsilber.

III. 0,981 Grm. in heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure gelöst lieferten 0,297 Grm. schwefels. Baryt.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	72	18,7	18,6	—	—
H_3	3	0,7	1,2	—	—
Br_2	160	41,7	—	41,8	—
S_2	32	8,3	—	—	—
Ba	68,5	17,8	—	—	17,6
O_6	48	12,7	—	—	—
	383,5	99,9.			

Von den übrigen Salzen der Dibromphenylschwefelsäure habe ich aufser dem Blei- und Silbersalz noch das Kalisalz dargestellt, ohne weitere analytische Bestimmungen mit ihnen vorzunehmen. Das Bleisalz wie das Silbersalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, und entsteht direct durch Fällen der freien Säure mit neutralem essigsaurem Bleioxyd resp. salpetersaurem Silberoxyd. Man kann beide aus heifsem Wasser in schönen Nadeln krystallisirt bekommen. Das Kalisalz ist in kaltem Wasser leicht löslich, es krystallisirt in kleinen Nadeln, wenn man die freie wässerige Säure durch kohlensaures Kali neutralisirt und im Wasserbad eindampft.

Oxydibromphenylschwefelsäure.

Durch kochendes Wasser wird die Diazodibromphenylschwefelsäure unter Ausgabe allen Stickstoffs vollständig zerlegt. Ich habe mich begnügt, aus der so erhaltenen zweifach-gebromten Oxysäure das Barytsalz darzustellen. Neutralisirt man die aus der Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser erhaltene saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak und dampft sie im Wasserbad vollkommen zur Trockenheit, so erhält man das Ammoniaksalz als strahlig-gelbgefärbte krystallinische Masse. Die wässerige ziemlich concentrirte Lösung des Salzes wird durch Chlorbaryum gefällt. Das so erhaltene, durch Umkrystallisiren gereinigte Barytsalz stellt einen schönen nadelförmigen Körper dar und gleicht in seinem Aeufseren sehr dem dibromphenylschwefelsauren Baryt.

I. 0,451 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3065 Grm. Kohlensäure und 0,044 Grm. Wasser.

II. 0,8035 Grm. in Wasser gelöste Substanz lieferten mit Schwefelsäure gefällt 0,227 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese analytischen Daten stimmen ziemlich mit der Formel des oxydibromphenylschwefelsauren Baryts überein.

Die Formel verlangt :

18,0 pC. Kohlenstoff, 0,7 Wasserstoff und 16,2 Ba.

Durch die Analyse wurde gefunden :

18,2 pC. Kohlenstoff, 1,0 Wasserstoff und 16,2 Ba.

Aufserdem wurde festgestellt, dafs das Salz stickstofffrei ist.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Diazophenylschwefelsäure.

Leitet man in Wasser, worin Diazophenylschwefelsäure suspendirt ist, Schwefelwasserstoff ein, so beobachtet man schon nach dem Eintreten der ersten Gasblasen eine lebhafte Stickstoffentwickelung. Nach einiger Zeit ist alle feste Säure verschwunden und man hat eine röthlichgelbe trübe Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht von reinem Schwefelwasserstoff herrührendem Geruch. Dieselbe trübt sich an der Luft noch mehr und setzt eine nicht unbedeutende Menge Schwefel ab. Die Ausscheidung von Schwefel geht viel rascher von statten, sobald man die Flüssigkeit kocht; der Schwefel setzt sich in diesem Fall krystallinisch ab und die röthliche Lösung ist nach einiger Zeit vollkommen klar. Dampft man dieselbe, nachdem der Schwefel durch Filtration entfernt ist, im Wasserbade ein, so erhält man eine schuppig-krystallinische Masse. Um die färbende Substanz zu entfernen, habe ich dieselbe zwischen Fliefspapier ausgepreſst und in kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle aufgelöst; aus der farblosen Lösung krystallisirten bei dem Erkalten schöne rhombische Tafeln aus, die in ihrer Krystallform ganz der Sulfanilidsäure gleichen. Das Verhalten der auf diese Weise dargestellten Substanz gegen Brom — ich habe sowohl Tribromanilin, als auch Dibromsulfanilidsäure aus derselben erhalten — sowie ihre Löslichkeit lassen keinen Zweifel, dafs diese durch öfteres Umkrystallisiren erhaltene reine Säure Sulfanilidsäure ist.

Die Zahlen, welche ich durch eine Verbrennung mit der reinen Säure für den Kohlenstoff und Wasserstoff bekommen habe, stimmen auch ganz genau mit den für die Sulfanilidsäure berechneten überein.

Bei dieser Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Diazophenylschwefelsäure entwickelt sich also nur ein Aeq. Stickstoff gasförmig, — diese Thatsache habe ich auch direct quantitativ festgestellt, — während das andere in der Verbindung zurückbleibt, welche noch 3 Aeq. Wasserstoff unter Ausscheidung des betreffenden Schwefels aus dem Schwefelwasserstoff aufnimmt. Die Zerlegung veranschaulicht folgende Gleichung :

$$\underbrace{C_{12}H_4N_2S_2O_6}_{\text{Diazophenylschwefelsäure}} + 3\,HS = \underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilidsäure.}} + 3\,S + N$$

Ich theile diese Reaction, bei welcher sich die beiden gleichwerthigen Stickstoffatome in der Diazophenylschwefelsäure so verschieden verhalten, erst als vorläufige Notiz mit, da ich aus der Beobachtung, dafs das gleiche Reagens bei der Diazodibromphenylschwefelsäure nicht die Bildung von Dibromsulfanilidsäure, wohl aber einer mit dieser isomeren Säure veranlafst, schliefse, dafs die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf diese Diazosäuren nicht so einfach ist. Ich hoffe bald Weiteres mittheilen zu können.

Amidophenylschwefelsäure.

Laurent stellte diese der Sulfanilidsäure isomere Säure zuerst durch Behandlung des nitrophenylschwefelsauren Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff dar.*) Die zur Amidirung von mir gebrauchte Nitrophenylschwefelsäure ist durch Be-

*) Compt. rend. XXXI, 538 (1850).

handlung des Nitrobenzols *) mit stark rauchender Schwefelsäure in folgender Weise gewonnen. Es wurden in einem enghalsigen Kolben 1 Thl. Nitrobenzol mit 5 bis 6 Thln. Schwefelsäure gemischt, hierbei findet keine bedeutende Temperaturerhöhung statt. Die Mischung wurde unter öfterem Umschütteln an einem mäfsig warmen Orte des Sandbades mehrere Tage stehen gelassen, bis einige Tropfen des Gemenges, in Wasser gebracht, keine ölige Ausscheidung von Nitrobenzol mehr zeigten. Dieser grofse Ueberschufs von Schwefelsäure scheint defshalb nöthig zu sein, weil bei der Einwirkung eine gewisse Temperatur nicht überschritten werden darf. Steigert man nämlich dieselbe, so findet unter starker Erhitzung eine so heftige Reaction statt, dafs der ganze Inhalt des Kolbens unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure verkohlt. Die dickflüssige Masse wird nach und nach unter Verhütung von zu starker Erwärmung mit viel Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt. Durch Aufkochen des dünnflüssigen Brei's in einer Porcellanschale und Abfiltriren erhält man eine klare farblose Lösung des nitrophenylschwefelsauren Bleioxyds. Diese wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die vom Schwefelblei abfiltrirte wässerige Säure durch kohlensauren Baryt neutralisirt. Das Barytsalz wird mittelst Concentration der Flüssigkeit in warzenförmigen Krystallen erhalten, von deren Reinheit ich mich durch die Analyse überzeugte. Dieses Salz benutzte ich zur Darstellung der Amidosäure in der Art, dafs ich es in viel Wasser löste, einen grofsen Ueberschufs von Barythydrat zusetzte, und hierauf so lange Schwefelwasserstoff einleitete, bis der intensiv bittere Geschmack der Nitrosäure nicht mehr bemerkbar war. In der sehr braun-

*) Dasselbe bereitete ich mir aus reinem, durch Destillation von benzoësaurem Natron mit Kalkhydrat erhaltenen Benzol.

rothen Flüssigkeit hatte sich eine grofse Menge Schwefel und unterschwefligsaurer Baryt abgeschieden, welche nach einmaligem Aufkochen der Flüssigkeit abfiltrirt wurden. Um sicher zu sein, dafs die Amidirung vollständig vor sich gegangen sei, wurde noch einmal längere Zeit Schwefelwasserstoff in das Filtrat eingeleitet und der beim Aufkochen sich etwa wieder ausscheidende Schwefel durch Filtration getrennt. Durch Fällen des Baryts mit einer gerade hinreichenden Menge von Schwefelsäure bekommt man die freie wässerige Amidophenylschwefelsäure.

Diese wird durch Concentrirung der Flüssigkeit im Wasserbad in schönen, farblosen, langen und spiefsigen Krystallen erhalten. Ist die Flüssigkeit sehr concentrirt, so gesteht sie zu einem Krystallbrei aus kleinen Nädelchen, welche kugelförmig gruppirt sind. Ich habe niemals eine Krystallisation in rhombischen Tafeln erhalten, in welchen unter allen Umständen die Sulfanilidsäure aus Wasser krystallisirt. Die Krystalle enthalten auch nicht, wie die der Sulfanilidsäure, zwei, sondern drei Aeq. Krystallwasser, welches sie wie jene bei gewöhnlicher Temperatur theilweise, vollständig aber bei 100° C. verlieren. Bei dieser Verwitterung geht ihr Glanz und ihre Durchsichtigkeit verloren, sie nehmen eine weifse undurchsichtige Farbe an.

Zum Beweis, dafs ich es mit reiner Amidophenylschwefelsäure zu thun hatte, dient folgende Analyse :

0,48 Grm. wasserfreie Substanz mit Kupferoxyd unter Vorlegung von chromsaurem Blei und später im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,733 Grm. Kohlensäure und 0,187 Grm. Wasser, entsprechend 41,6 pC. C und 4,3 H.

0,3815 Grm. Substanz von derselben Beschaffenheit und eben so verbrannt lieferten 0,584 Grm. Kohlensäure und 0,144 Grm. Wasser, entsprechend 41,6 pC. C und 4,1 H.

Aus der Formel berechnen sich :

41,6 pC. C und 4,0 H.

3,268 Grm. zwischen Fliefspapier getrocknet verloren 0,426 Grm. Wasser = 13,3 pC. Drei Aeq. verlangen 13,5 pC.

Die Amidosäure ist wie die Sulfanilidsäure in Aether und Alkohol fast unlöslich, in kaltem Wasser schwer, leicht in heifsem Wasser löslich. Jedoch ist ihre Löslichkeit in kaltem Wasser bedeutender wie die der Sulfanilidsäure. Da mir zur Zeit meines Versuches kein Eis zu Gebote stand, so wurde die Löslichkeit in der Art bestimmt, dafs eine heifs gesättigte Lösung von Amidosäure in einem Zimmer mit ziemlich gleichmäfsiger Temperatur von 15° C. erkalten gelassen wurde. Nach längerer Zeit trennte ich durch rasche Filtration die ausgeschiedenen Krystalle von der Flüssigkeit. Zu derselben Zeit und auf dieselbe Weise wurde eine Lösung von Sulfanilidsäure dargestellt.

40 CC. von der Lösung der Amidosäure verlangten 3,4 CC. Natronlauge, während 40 CC. Sulfanilidsäurelösung 2,0 CC. derselben Lauge erforderten. Diese Bestimmungen wurden mehrmals mit verschiedenen Mengen der beiden Flüssigkeiten wiederholt und lieferten jedesmal ziemlich übereinstimmende Resultate.

Demnach bedarf 1 Thl. Sulfanilidsäure 112 Thl. Wasser von 15° C. zur Lösung, während 1 Thl. Amidosäure nur 68 Thl. Wasser von derselben Temperatur erfordert.

Auch gegen Brom verhält sich die Amidophenylschwefelsäure ganz verschieden von der Sulfanilidsäure. Man bekommt zwar aus sehr concentrirten Lösungen derselben durch Brom eine Trübung, jedoch niemals aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch Chlorbaryum eine Fällung.

Diese angeführten Reactionen berechtigen schon vollkommen zu dem Schlusse, dafs die theoretische Annahme von Kolbe, die Amidosäure sei eine von der Sulfanilidsäure durchaus verschiedene, ihre Richtigkeit habe. Eine weitere Bestätigung erhielt ich durch Vergleichung der analogen Salze der beiden Säuren, die sich so wesentlich schon in ihrer Krystallform unterscheiden, dafs kein Zweifel mehr über die Verschiedenheit der beiden Säuren sein kann.

Da Brom auf alle Verbindungen, in welchen der Typus des Anilids erhalten ist, in der Art zu wirken scheint, dafs Tribromanilin gebildet wird, und diese Reaction nicht bei der Amidophenylschwefelsäure, wohl aber bei der Sulfanilidsäure eintrifft, so ist die Verschiedenheit der beiden Säuren, wie das Kolbe vermuthet hat, jedenfalls in der Natur des Amids zu suchen. Die Frage aber, ob in beiden Säuren gleiche oder verschiedene Radicale enthalten sind, ist durch meine Beobachtungen eben so wenig, wie bei der Benzaminsäure und Anthranilsäure, entschieden.

Durch Nitrirung und Amidirung der Phenylschwefelsäure, welche ich von der Sulfanilidsäure abgeleitet habe (s. S. 152) und die gewifs das gleiche Radical wie jene hat, wird voraussichtlich eine Amidosäure entstehen, welche nicht Anilid, sondern Amidophenyl enthält. Haben die Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure gleiche Radicale, so wird diese Säure wirklich die Amidophenylschwefelsäure, im anderen Falle jedoch nur eine damit isomere Säure sein. Auf diese Weise läfst sich vielleicht Aufschlufs über jene Frage erhalten.

Ueber einige Reactionen des Bromamylens;

von *A. Bauer* *).

Mit Untersuchungen über das Amylenoxyd beschäftigt, war ich genöthigt, gröfsere Quantitäten von Bromamylen darzustellen, und benutzte diese Gelegenheit, um auch diesen Körper näher zu studiren, da über denselben eben so wie

*) Im Auszug aus den Sitzungsberichten der kais. Academie der Wissenschaften in Wien mitgetheilt.

über seine Derivate aufser den kurzen Mittheilungen von Cahours*) nur wenig bekannt geworden ist. Der Umstand, dafs das Amylenglycol sowohl, als insbesondere das Amylenoxyd in manchen Reactionen ein wesentlich anderes Verhalten zeigen, wie ihre Homologen niederer Ordnung, bewog mich, dem Bromamylen eine gröfsere Aufmerksamkeit zu schenken, indem vermuthet werden konnte, dafs auch dieser Körper sich in mancher Beziehung anders verhält, als die homologen Brom-Verbindungen. Man kann in der That beim Bromamylen beobachten, dafs es sich in einer ganzen Reihe von Reactionen auf zweierlei Arten zerlegt.

Einmal sieht man das Molecul $\overset{''}{C}_5H_{10}$ als Radical austreten; ein anderesmal hingegen scheidet sich ein Aequivalent Wasserstoff vom Amylen und wird durch Brom ersetzt, es entsteht das gebromte Amylen $\overset{''}{C}_5H_9Br$, welches selbst wieder wie das Amylen als zweiatomiges Radical auftritt.

Einwirkung von essigsaurem Kali oder essigsaurem Silberoxyd auf das Bromamylen. — Die Einwirkung des essigsauren Silberoxydes sowohl als die des essigsauren Kali's auf Bromamylen versinnlichen beide Arten von doppelter Zerlegung, deren das Bromamylen unter gleichen Umständen fähig ist, je nachdem zwei oder ein Aequivalente des Acetates in den Procefs treten.

Im ersten Falle wird, wie Wurtz zeigte, nach der Gleichung

$$\overset{''}{C}_5H_{10}Br_2 + 2\left(\overset{K}{C_2H_3O}\right)O = \overset{''}{C}_5H_{10}\left(C_2H_3O\right)_2O_2 + 2KBr$$

Bromkalium und zweifach-essigsaures Amylenglycol gebildet; im zweiten Falle, den folgende Gleichung versinnlicht:

$$\overset{''}{C}_5H_{10}Br_2 + \overset{K}{C_2H_3O}O = C_5H_9Br + \overset{H}{C_2H_3O}O + BrK$$

*) Compt. rend. XXXI, 294.

entsteht neben Bromkalium und Essigsäure das gebromte Amylen, dessen oben erwähnt wurde, und welches von Cahours zuerst dargestellt worden ist.

Man kann auch bei der Einwirkung des dem Bromamylen homologen Bromäthylens $C_2H_4Br_2$ auf essigsaures Silberoxyd oder essigsaures Kali das Vorsichgehen dieser beiden Processe beobachten. Aber hier ist der zweitgenannte, nämlich der die Entstehung des gebromten Aethylens C_2H_3Br veranlassende Procefs dem ersten, der die Bildung von essigsaurem Aethylenglycol zur Folge hat, sehr untergeordnet.

Beim Bromamylen hingegen kann man beide Processe sehr leicht nebeneinander beobachten. Bei der Einwirkung von essigsaurem Silberoxyd bildet sich allerdings sehr wenig gebromtes Amylen und scheint dessen Bildung durch eine heftige Einwirkung beider Körper auf einander begünstigt zu werden. Wendet man nach der, von Atkinson zur Darstellung des Aethylenglycols angegebenen Methode statt essigsauren Silberoxyds das essigsaure Kali an, so überzeugt man sich bald, dafs bei dieser Methode quantitativ so schlechte Resultate erhalten werden, dafs ich bei der Darstellung des Amylglycols stets der Anwendung des Silbersalzes den Vorzug gegeben habe. Der Grund ist eben der, dafs bei der Anwendung von Kalisalz neben Glycolacetat eine beträchtliche Menge von gebromtem Amylen entsteht, auf welches weder das essigsaure Kali, noch das essigsaure Silberoxyd weiter einwirkt.

Darstellung und Eigenschaften des einfach-gebromten Amylens und seiner Bromverbindung. — Es entsteht das gebromte Amylen nach Cahours aus dem Bromamylen stets, wenn man auf dasselbe weingeistige Kalilösung einwirken läfst, nach der Gleichung:

$$C_5H_{10}Br_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C_5H_9Br + H_2O + KBr.$$

Zu seiner Darstellung ist es am zweckmäfsigsten, folgendes Verfahren einzuhalten. Das Bromamylen wird in einem entsprechenden Gefäfs mit sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung zusammengebracht und nöthigenfalls so viel absoluter Alkohol zugesetzt, bis sich beide Flüssigkeiten gut mischen. Man giebt unter beständigem Umschütteln so viel Kalilösung zu, bis die Flüssigkeit nach einigem minutenlangem Stehen stark alkalisch ist. Es bildet sich hierbei ein bedeutender Absatz von Bromkalium; dieser wird abfiltrirt, der Niederschlag mit möglichst wenig Alkohol ausgewaschen und die abgelaufene klare Flüssigkeit abdestillirt, wobei man nicht versäumen darf, einige Platindrähte in dieselbe zu legen. Man destillirt bis fast zur Trockenheit.

Der Rückstand mufs mit Wasser behandelt diesem eine stark alkalische Reaction ertheilen. Sollte diefs nicht der Fall sein, so mufs im alkoholischen Destillat etwas Kali aufgelöst und dasselbe nochmals der Destillation unterworfen werden. Das Destillat wird hierauf mit viel Wasser gemischt, wodurch es sich trübt und das gebromte Amylen ausscheidet.

Nach einigen Stunden ist diefs vollständig beendigt; man trennt die untere Schichte mit einem Scheidetrichter von der oberen, welche Wasser ist, und unterwirft dieselbe der theilweisen fractionirten Destillation.

Sie beginnt bei 75 bis 80° zu kochen, der Kochpunkt steigt aber beständig und hält sich am längsten zwischen 100 und 110°. Man destillirt bis 130° ab.

Bei dieser Temperatur geht aber schon eine Zerlegung vor sich, die Flüssigkeit bräunt sich, und erhitzt man noch weiter, so steigt das Thermometer unter Schwärzung des Rückstandes, Abscheidung von Kohle und Bildung von Bromwasserstoff bis auf 200°.

Das so erhaltene gebromte Amylen ist eine völlig wasserklare, nicht unangenehm riechende, leicht bewegliche Flüssig-

keit, welche an der Luft braun wird. In seinem Verhalten gegen Brom zeigt es die gröfste Aehnlichkeit mit dem Amylen selbst und verbindet sich mit demselben zu einer dem Bromamylen entsprechenden Verbindung $\mathrm{C_5H_9}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Br}\\ \mathrm{Br_2}\end{matrix}\right.$. Diese Verbindung bildet sich auch auf eine ganz ähnliche Weise wie das Bromamylen. Um sie darzustellen, mufs man das gebromte Amylen in einen langhalsigen Ballon bringen, welcher mit einer Kältemischung umgeben ist, und die für zwei Aequivalente erforderliche Menge Brom tropfenweise zugeben. Jeder Tropfen Brom verbindet sich dabei unter Zischen und grofser Temperaturerhöhung mit dem gebromten Amylen. In dem Mafse als das Brom zugegeben wird, wird die Masse dick und erstarrt endlich zu einem festen rothbraunen Magma. Dieses wird nun herausgenommen, zu wiederholtenmalen zwischen Fliefspapier ausgepreſst und aus der ätherischen Lösung umkrystallisirt.

Die so erhaltene Bromverbindung $\mathrm{C_5H_9Br_3}$ krystallisirt aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung in weifsen Nadeln und hat einen ganz an Campher erinnernden Geruch und Geschmack. In Aether löst sie sich sehr leicht, in Alkohol schwerer, in Wasser ist sie unlöslich und wird durch dasselbe aus der alkoholischen Lösung in krystallinischem Zustande gefällt. Die Krystalle sind elastisch; bei einem Versuche sie zu zerreiben bieten sie dieselben Schwierigkeiten dar, wie der Campher. Sie sublimiren beim Erhitzen in einer Röhre unter theilweiser Zersetzung und ohne vorher zu schmelzen, wie diefs beim Kampher der Fall ist. Mit alkoholischer Kalilösung erwärmt wird die alkoholische Lösung dieser Bromverbindung langsam unter Bildung von Bromkalium zerlegt, es bildet sich der Körper $\mathrm{C_5H_8Br_2}$.

Gegen Chlor zeigt das gebromte Amylen ein ähnliches Verhalten wie gegen Brom. Es verbindet sich mit demselben

unter Temperaturerhöhung zu einer weifsen krystallisirten Verbindung von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_5H_9\\Cl_2\end{matrix}\right\}Br$.

Es war mir jedoch bisher nicht möglich, diesen Körper in reinem Zustande darzustellen. Erstens, da bei der Einwirkung von Chlorgas auf gebromtes Amylen noch andere Processe vor sich gehen, und zweitens, weil die hierbei entstandenen Producte sich bei der Destillation theilweise unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure zerlegen.

Einwirkung des Natriumamylalkoholats auf Bromamylen. — Ich habe gleich Eingangs auf die zweierlei Processe aufmerksam gemacht, denen das Bromamylen folgen kann. Es schien mir in dieser Beziehung von einigem Interesse zu sein, die Einwirkung des Bromamylens auf Natriumamylalkoholat kennen zu lernen. Es war zu erwarten, dafs entweder nach folgender Gleichung

$$C_5H_{10}Br_2 + 2\left(\begin{matrix}C_5H_{11}\\Na\end{matrix}\right\}O) = \left.\begin{matrix}C_5''H_{10}\\C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,BrNa$$

Amylamylenglycol erhalten werde, wobei also das zweibasische Radical Amylen als solches an die Stelle der zwei Aequivalente Natrium treten würde; oder dafs nach folgender Gleichung :

$$C_5H_{10}Br_2 + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_5H_9\\Na\end{matrix}\right\}Br_2 + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$$

eine dem gebromten Bromamylen $C_5H_9Br.Br_2$ analog zusammengesetzte Verbindung entstehe, in der das Natrium an die Stelle eines Aequivalentes Brom, oder was dasselbe ist, eines Aequivalentes Wasserstoff im Amylen getreten ist.

Beide Vermuthungen haben sich nicht bestätigt. 10 Gramme Bromamylen wurden mit 10 Grammen von in kleine Stücke zerschnittenem Natriumalkoholat in einen Kolben gethan und dieser mit einem Kork geschlossen, in dessen Bohrung eine Glasspirale befestigt war, die mit Wasser umgeben wurde,

so dafs alle sich entwickelnden Dämpfe nach ihrer Condensation in der Spirale wieder in den Ballon zurückfliefsen mufsten. Das Ganze wurde hierauf schwach erwärmt, wobei eine heftige Reaction eintrat.

Nach Beendigung dieser Reaction wurde die erhaltene Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Bromnatrium getrennt und der fractionirten Destillation unterworfen. Sie fing bei 75° zu kochen an, das Thermometer stieg dann bis gegen 120° und hielt sich einige Zeit bei dieser Temperatur, stieg dann auf 130°, blieb zwischen 130 und 135°, und erreichte unter Destillation eines angenehm riechenden Productes die Temperatur von 170 bis 190°.

Der Rückstand reagirte sehr stark alkalisch. Der zuerst übergegangene Theil wurde der Analyse unterworfen, welche, wie schon aus seinen übrigen Eigenschaften geschlossen werden konnte, bestätigte, dafs es gebromtes Amylen C_5H_9Br war.

Der bei 130 bis 135° übergegangene Theil wurde nochmals fractionirt, um ihn reiner darzustellen, und dann ebenfalls analysirt. Dieser Körper erwies sich, wie zu erwarten war, als Amylalkohol.

Der Procefs also, welcher bei der Einwirkung von Natriumamylalkoholat auf Bromamylen vor sich geht, wird durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$C_5H_{10}Br_2 + \begin{matrix} C_5H_{11} \\ Na \end{matrix}\Big\}O = C_5H_9Br + NaBr + \begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\Big\}O.$$

Die Verbindung $C_5H_9NaBr_2$ existirt entweder gar nicht, oder zerlegt sich unter den bei diesem Processe obwaltenden Umständen in gebromtes Amylen und Bromnatrium.

Aehnlich dieser Reaction ist die Einwirkung des Natriums oder Kaliums auf Bromamylen.

Reaction des Natriums und Kaliums auf Bromamylen. — Es schien mir von besonderer Wichtigkeit, diese Reaction zu

studiren, da es wahrscheinlich war, dafs hierbei keine glatte Ausscheidung des Amylens erfolgen werde. Es scheint mir beim Amylen die Tendenz zur Bildung des gebromten Amylens, mithin zur Ausscheidung eines Aequivalentes von Wasserstoff in erhöhterem Mafse vorhanden zu sein, als bei den homologen Kohlenwasserstoffen niederer Ordnung, wie beim Aethylen $\overset{''}{C}_2H_4$.

Thann und Wanklyn*) haben die Einwirkung des Natriums auf Jodäthylen studirt und gezeigt, dafs hierbei nach der Gleichung

$$\overset{''}{C}_2H_4J_2 + Na_2 = 2\,JNa + \overset{''}{C}_2H_4$$

das Aethylen ausgeschieden und Jodnatrium gebildet wird, woraus sie den Schlufs ziehen, dafs das Aethylen mit demselben Rechte als das Radical des Glycols zu betrachten sei, wie man das Aethyl als das Radical des Weinalkohols betrachtet.

Da es durch die Untersuchung von Wurtz bereits unzweifelhaft festgestellt wurde, dafs das Amylen so wie das Aethylen als die Radicale der entsprechenden Glycole betrachtet werden müssen, so schien es von höchster Wichtigkeit, durch Wiederholung des oben für Bromäthylen angegebenen Versuches für die entsprechende Amylenverbindung zu entscheiden, ob auch hier die Reaction auf dieselbe Weise vor sich gehe.

Wenn, wie ich vermuthete, diefs nicht der Fall ist, sondern nur eine theilweise Ausscheidung des Amylens erfolgt, während andererseits eine Ausscheidung eines Aequivalentes Wasserstoff und eine Bildung des gebromten Amylens eintreten würde, so könnte angenommen werden, dafs das Amylen, wenn auch in den meisten Fällen als zweiatomiges Radical, zwei Atome Wasserstoff vertretend, Reactionen eingeht, so doch in manchen Fällen in einer anderen Weise

*) Diese Annalen CXII, 201.

auftritt und Reactionen folgt, deren Charakter durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9\\H\end{matrix}\right\}$ nach $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ ausgedrückt wird.

Meine Vermuthung hat sich in der That bestätigt; ich überzeugte mich, dafs bei der Einwirkung von Kalium sowohl, wie bei der Einwirkung des Zinkes auf Bromamylen, zwei Processe vor sich gehen, die durch folgende beide Gleichungen versinnlicht werden :

1. $C''_5H_{10}Br_2 + Na_2 = C_5H_{10} + 2\,NaBr$
2. $C''_5H_{10}Br_2 + Na = C_5H_9Br + NaBr + H.$

Ohne aus den hier angeführten Versuchen mit Sicherheit schliefsen zu können, dafs man dem Amylen neben der Formel C_5H_{10} noch die $\left.\begin{matrix}C_5H_9\\H\end{matrix}\right\}$*) geben könne, mufs man doch, gezwungen durch die Reactionen, die das Bromamylen einzugehen im Stande ist, demselben neben seiner bisherigen Formel $\left.\begin{matrix}C''_5H_{10}\\Br_2\end{matrix}\right\}$ noch eine andere geben, und zwar entspricht die folgende den angeführten Thatsachen : $\left.\begin{matrix}C_5H_9B''r\\H\\Br\end{matrix}\right\}$ nach Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$.

Das gebromte Amylen C_5H_9Br figurirt hier als zweiatomiges Radical neben zwei Atomen Wasserstoff, wovon eines durch Brom ersetzt ist.

Sind beide Atome Wasserstoff des Typus durch Brom ersetzt, so entsteht das oben erwähnte gebromte Bromamylen $\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\Br_2\end{matrix}\right\}$.

Das Amylbromür oder ein damit isomerer Körper entspricht dieser Formel, wenn beide Wasserstoffäquivalente unvertreten sind : $\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\H_2\end{matrix}\right\}$.

---

*) Weltzien, syst. Zusammenstellung d. org. Verb. S. 219; Knop, Handbuch der chem. Methoden S. 172.

Das Amylhydrür, dessen Bildung neben dem Amylen ich kürzlich nachgewiesen habe, kann auch als eine dem Bromamylen entsprechend zusammengesetzte Verbindung angesehen werden. Die zwei Aequivalente Brom des Bromamylens sind in demselben durch Wasserstoff vertreten und es entspricht der Formel $\left.\begin{matrix} C_5H_9H \\ H_2 \end{matrix}\right\}$.

Die Entstehung des dreifach-gechlorten Amylens $C_5H_7Cl_3$ aus dem dreifach-gechlorten Chloramyl $C_5H_8Cl_4$, die ich kürzlich nachgewiesen habe, durch Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung auf letzteres, scheint mir für diese Annahme zu sprechen.

Ueber die künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien.

Ueber die künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien sind in der letzten Zeit mehrere Aufsätze, namentlich von H. Sainte-Claire-Deville, veröffentlicht worden, deren wesentlichste Resultate wir in dem Folgenden zusammenstellen.

Eine erste Mittheilung Deville's*) betrifft die Bildung des Topas und des Zirkons. — Deville erinnert zuerst an seine frühere Wahrnehmung**), dafs Thonerde, in einer Porcellanröhre zum Hellrothglühen erhitzt, bei dem Ueberleiten von Fluorsilicium unter Verflüchtigung von Fluoraluminium zu einer krystallinischen Substanz wird, deren

*) Compt. rend. LII, 780.
**) Diese Annalen CVIII, 57.

Krystallform der des Staurolithes ähnlich und deren Zusammensetzung die des letzteren Minerals ($2\,Al_2O_3$, SiO_3) ist; die Analysen dieser Substanz ergaben :

	gefunden		berechnet	
Kieselsäure	29,1	29,5	SiO_3	30,2
Thonerde	70,9	70,2	$2\,Al_2O_3$	69,8
	100,0	99,7		100,0

Deville hatte eine solche Substanz auch durch die Einwirkung von Fluoraluminiumdampf auf Kieselsäure erhalten. Als der Versuch in der Art angestellt wurde, dafs in eine vertical stehende, mit abwechselnden Schichten von Thonerde und Kieselsäure gefüllte Porcellanröhre bei Hellrothglühhitze Fluorsiliciumgas geleitet wurde, wandelte dieses die erste, aus Thonerde bestehende Schichte zu der Staurolith-Substanz unter Bildung von Fluoraluminium um, dieses die folgende Kieselsäureschichte zu derselben Substanz unter Bildung von Fluorsilicium, und so fort; aus der letzten, aus Kieselsäure bestehenden Schichte trat eben so viel Fluorsilicium aus, als in die Röhre geleitet wurde; Deville hebt hervor, wie hier eine kleine Menge flüchtiger Fluorverbindung grofse Mengen Thonerde und Kieselsäure zu krystallisirter Staurolith-Substanz umwandeln kann.

Für den Topas*) fand Deville die Vermuthung, derselbe könne durch die Einwirkung von Fluorsilicium auf Thonerde bei höherer Temperatur entstanden sein, nicht bestätigt; unter den eben angegebenen Umständen bildet sich nicht nur kein Topas, sondern in die Porcellanröhre zu der Thonerde gebrachter Topas wird sogar, indem er 22 pC. an Gewicht

*) Deville giebt nach seinen Analysen die Zusammensetzung *a* von sächsischem, *b* von brasilianischem Topas :

	SiO_3	Al_2O_3	Si	Fl	Summe
a :	22,3	54,3	6,5	17,3	100,4
b :	25,1	53,8	5,8	15,7	100,4.

verliert, zersetzt. Deville tritt der schon früher mehrfach ausgesprochenen Ansicht bei, dafs der Topas auf nassem Wege gebildet sei.

Auch der Chondrodit oder Humit und selbst die natürlich vorkommenden fluorfreien Silicate von Kalk und von Magnesia können sich nicht unter Mitwirkung von Fluorsilicium bilden. Magnesia und Kalk, in letzterem Gase erhitzt, werden zu amorphen oder krystallinischen Substanzen, deren Zusammensetzung in keiner Beziehung zu der der in Gängen und metamorphischen Gesteinen vorkommenden Mineralien steht. Die Zusammensetzung eines solchen mit Magnesia erhaltenen Products entsprach nahezu dem Aequivalentverhältnifs SiO_3, 2 MgO, 3 Mg, 3 Fl, die eines mit Kalk erhaltenen dem Verhältnifs SiO_3, CaO, 3 Ca, 3 Fl.

Unter Anwendung von Beryllerde, welche wie die Thonerde ein flüchtiges Chlorür liefert, hoffte Deville Phenakit zu erhalten. Als er bei Hellrothglühhitze Fluorsilicium über Beryllerde leitete, erhielt er aufser Fluorberyllium schöne Krystalle von noch nicht genauer bestimmter Form, deren Zusammensetzung (65,8 pC. Kieselsäure, 33,3 Beryllerde, 0,6 Eisenoxyd; Summe = 99,7) aber der keines bekannten Minerals entspricht.

Fluorsilicium läfst also auf trockenem Wege keines von den bis jetzt als in Gängen auftretend bekannten Mineralien entstehen, wohl aber den in vulkanischen Bildungen sich findenden Zirkon. Letzterer bildet sich bei der Einwirkung von Fluorsilicium auf Zirkonerde in sehr deutlichen Krystallen, quadratischen Pyramiden mit 123°20′ Endkantenwinkel. Auch für die Entstehung dieses Minerals läfst sich zeigen, dafs kleine Mengen flüchtiger Fluorverbindung grofse Mengen Kieselsäure und Zirkonerde zu Zirkon umzuwandeln vermögen; läfst man bei erhöhter Temperatur, entsprechend wie oben bei dem Versuch über Staurolith-Bildung, Fluorsilicium auf

Zirkonerde einwirken, welcher eine Schichte Kieselsäure, dann wieder Zirkonerde u. s. w. folgt, so dafs das sich bildende Fluorzirkonium auf Kieselsäure und das hier entstehende Fluorsilicium wiederum auf Zirkonerde einwirkt u. s. w., so findet, ohne dafs Fluor fixirt würde, eine Umwandlung der ganzen Mengen Zirkonerde und Kieselsäure zu Zirkon statt.

Ueber die künstliche Nachbildung natürlich vorkommender Silicate hat Deville später noch Folgendes angegeben*). Willemit bildet sich, wenn man bei einer zwischen Kirschroth und Weifsroth liegenden Glühhitze Fluorsilicium auf Zinkoxyd einwirken läfst; es bilden sich Fluorzink und kieselsaures Zinkoxyd, welche sich gegenseitig auflösen, und bei der allmäligen Verflüchtigung des Fluorzinks bleibt kieselsaures Zinkoxyd in denen des natürlich vorkommenden Willemits entsprechenden farblosen hexagonalen Prismen, welche mit Säuren gelatiniren und bei einer Analyse 26,7 pC. SiO_3 und 73,6 ZnO, bei einer anderen 73,2 pC. ZnO ergaben (für $3ZnO, SiO_3$ berechnen sich 26,8 pC. SiO_3 und 73,2 ZnO). Dasselbe Silicat bildet sich bei der Einwirkung von Fluorzink auf Kieselsäure. — Deville fand Daubrée's Angaben nicht bestätigt, dafs sich bei dem Ueberleiten von Chlorsilicium über Zinkoxyd bei Glühhitze Willemit bilde, und eben so wenig giebt er zu, dafs Zirkon, Disthen, Wollastonit, Chrysolith, Phenakit und Granat durch die Einwirkung von Chlorsilicium auf die in diesen Mineralien enthaltenen Basen bei Glühhitze entstehen können; er fand, dafs hierbei — wohl in Folge davon, dafs die entstehenden Chlormetalle die sich bildenden Silicate nicht auflösen — nur amorphe Massen entstehen, die mit den genannten Mineralien Nichts gemein haben, und dafs

*) Compt. rend. LII, 1804.

mehrere dieser Mineralien durch Chlorsilicium bei Glühhitze selbst zersetzt werden.

Bezüglich der Nachbildung des Eisenglanzes und mehrerer in der Natur krystallisirt vorkommender Metalloxyde hat Deville Folgendes mitgetheilt*). Leitet man über amorphes Eisenoxyd, welches in einer Porcellanröhre zum starken Rothglühen erhitzt ist, einen raschen Strom von Chlorwasserstoffgas, so bilden sich Eisenchlorid und Wasser. Wird aber das Chlorwasserstoffgas langsam und stetig zugeleitet, so bildet sich kein Eisenchlorid, sondern das Eisenoxyd wird nur seiner ganzen Masse nach zu schönen Krystallen, die denen des natürlich vorkommenden Eisenglanzes ganz ähnlich sind. Wird die Porcellanröhre bei Hellrothglühhitze erhalten, so bilden sich namentlich Krystalle, die denen des Eisenglanzes von Elba vollkommen gleichen und an welchen die Flächen des Rhomboëders von 86° Endkantenwinkel u. a. sich selbst zu Messungen eigneten; unter diesen Umständen entwickelt sich stets etwas Chlor und die Krystalle sind defshalb, wie auch die meisten in der Natur vorkommenden Eisenglanzkrystalle, in Folge eines geringen Eisenoxydulgehaltes magnetisch (bei der Analyse solcher Krystalle wurden 70,4 pC. Fe und 29,6 O erhalten; für Fe_2O_3 berechnen sich 70,0 pC. Fe und 30,0 O). Bei niedrigerer Temperatur wird blätteriger Eisenglanz, dem an Vulkanen vorkommenden ähnlich, gebildet. Deville hebt hervor, wie hier eine begrenzte Quantität Chlorwasserstoff eine grofse Menge Eisenoxyd krystallinisch werden lassen kann. — Nach demselben Verfahren gelang es ihm, Zinnoxyd, Magnesia und rothes Manganoxyd krystallisirt zu erhalten.

---

*) Compt. rend. LII, 1264.

Genauere Angaben liefs Deville zunächst bezüglich des künstlich krystallisirten Zinnoxyds und der Titansäure folgen*). Amorphes Zinnoxyd wird, wenn bei Glühhitze ein langsamer Strom von Chlorwasserstoffgas auf es einwirkt, zu Krystallen, die mit denen des natürlich vorkommenden Zinnsteins nach Form und Zusammensetzung (gefunden wurden in fast farblosen Krystallen 78,7 pC. Sn und 21,3 O) übereinstimmen. Wird das (durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn dargestellte, gut geglühte) amorphe Zinnoxyd in einem grofsen Platinschiffchen, das in eine Porcellanröhre geschoben ist, zum starken Rothglühen (Kupferschmelzhitze) erhitzt und ein langsamer Strom von Chlorwasserstoff durch die Röhre geleitet, so bleibt alles Zinnoxyd in dem Schiffchen und wird es zu ziemlich kleinen, doch erkennbaren und manchmal selbst Messung gestattenden quadratischen Krystallen umgewandelt. Ist der Gasstrom etwas rascher, so bildet sich stets etwas Zinnchlorid nebst Wasser, welche an weniger heifsen Stellen der Porcellanröhre auf einander einwirkend gröfsere und vollständiger ausgebildete quadratische Krystalle von Zinnoxyd sich absetzen lassen. Die bei der Zersetzung von Zinnchlorid durch Wasser bei Glühhitze sich bildenden Krystalle von Zinnoxyd fand Deville bei zahlreichen Versuchen stets quadratisch, nach Flächen, Winkeln und Zwillingsbildung dem Zinnstein entsprechend, also entgegen Daubrée's Angabe**), dafs unter diesen Umständen das Zinnoxyd in rhombischen, denen des Brookits entsprechenden Formen krystallisire.

Auch amorphe Titansäure wird bei dem Glühen in Chlorwasserstoffgas krystallinisch; die entstehenden Kryställchen sind quadratisch (Rutil oder Anatas), nicht rhombisch (Brookit). Sie sind blau gefärbt, wohl in Folge der Bildung eines

*) Compt. rend. LIII, 162.

**) Diese Annalen LXXII, 262.

niedrigeren Oxydes der Titansäure*). — Deville theilt hier auch, nach Versuchen welche er mit Caron gemeinschaftlich angestellt hat, folgendes Verfahren zur Nachbildung des Rutils mit. Ein Gemenge von Titansäure und Zinnoxydul giebt bei Rothglühhitze eine Verbindung, welche durch Kieselsäure sehr leicht unter Bildung eines Silicats und Ausscheidung krystallisirter Titansäure zersetzt wird. Erhitzt man das titansaure Zinnoxydul in einem irdenen Tiegel (durch dessen Kieselsäuregehalt und etwas noch zugesetzten Quarzsand die Zersetzung bewirkt wird) zum Kirschrothglühen, so bildet sich eine an Zinn reiche Gangart, welche bis zu 5 bis 6 Millimeter lange Krystalle trägt; diese sind am hervorstehenden Ende reine Titansäure, wo sie aufgewachsen sind zinnhaltig (sie ergaben 85,7 pC. TiO_2 und 13,8 SnO_2), haben ganz die Form des Rutils, sind bei Anwendung ganz reiner Materialien farblos, bei Mangan- und Eisengehalt derselben von der Farbe des natürlich vorkommenden Rutils.

Weitere Angaben Deville's**) betreffen die Krystallisation von Eisenoxydoxydul, Magnesia, Manganoxydoxydul u. a. — Eisenoxydul, nach Debray's Verfahren durch Ueberleiten einer Mischung gleicher Volume Kohlensäure- und Kohlenoxydgas über rothglühendes Eisenoxyd dargestellt, gab in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas, ohne dafs sich Wasser bildete, Eisenchlorür und Eisenoxydoxydul, welches letztere in kleinen Reguläroctaëdern krystallisirt im Platinschiffchen zurückblieb und aufser der Form des Magneteisens auch die Zusammensetzung desselben ergab (gef. 71,7 pC.

*) Durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Titansäure in einer reducirenden Atmosphäre erhielt Deville kleine Krystalle, deren Flächen sich unter rechten Winkeln schneiden, von dunkel-indigblauer Farbe und der Zusammensetzung $Ti_3O_5 = Ti_2O_3, TiO_2$ (gef. 65 pC. Ti und 35 O; ber. 65,4 pC. Ti und 34,6 O).

**) Compt. rend. LIII, 199.

Fe und 28,3 O; für Fe_3O_4 berechnen sich 71,6 pC. Fe und 28,4 O). — Wird ein Gemenge von stark geglühter Magnesia und von Eisenoxyd in einem Platinschiffchen der Einwirkung eines langsamen stetigen Stromes von Chlorwasserstoffgas unterworfen, so erhält man zwei deutlich unterscheidbare Producte : Krystalle von Periklas (Magnesia), welche durch etwas Eisenoxyd schwach gefärbt sind, und glänzende schwarze Reguläroctaëder mit abgestumpften Kanten, deren Pulver auch schwarz ist und deren Zusammensetzung der eines Spinells MgO, Fe_2O_3 entspricht (gefunden 79,0 pC. Fe_2O_3 und 20,8 MgO; berechnet 80,0 Fe_2O_3 und 20,0 MgO); Deville betrachtet diese Krystalle als den reinen Magnoferrit*). — Magnesia wandelt sich bei Glühhitze in einen langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas vollständig zu kleinen farblosen oder grünlichen oder (bei Gehalt von etwas Eisenoxyd) gelblichen Reguläroctaëdern um, welche denen des Periklas vom Vesuv ganz entsprechen; sie lösen sich langsam aber vollständig in Säuren (Salpetersäure z. B.); etwas gelbliche Krystalle ergaben 98,4 pC. MgO und 1,8 Fe_2O_3. — Manganoxydoxydul krystallisirt in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas sehr leicht; es bilden sich spitze quadratische Pyramiden, den natürlich vorkommenden des Hausmannits entsprechend, mit 104 bis 105° Endkantenwinkel. — Manganoxydul, durch Reduction eines höheren Manganoxyds mittelst Wasserstoff dargestellt, krystallisirt sehr leicht, wenn man bei

*) Die schwarzen Krystalle waren durch längeres Behandeln mit siedender concentrirter Salpetersäure, durch welche sie nicht angegriffen werden, von begleitender Magnesia befreit. Magnoferrit hatte Rammelsberg ein magnesiahaltiges octaëdrisches Eisenerz genannt, welches sich unter den Producten der Eruption des Vesuvs von 1855 fand, und dessen Analysen nach Abrechnung kleiner Mengen Kupferoxyd und unlöslicher Beimengung eine der Formel $2MgO, 3Fe_2O_3$ oder $3MgO, 4Fe_2O_3$ nahe kommende Zusammensetzung ergaben.

Kirschrothglühhitze etwas Wasserstoffgas mit ganz wenig Chlorwasserstoffgas auf es einwirken läfst; es bildet dann smaragdgrüne durchsichtige diamantglänzende Regulär-octaëder, welche 76,8 pC. Mn und 23,2 O ergaben (für MnO berechnen sich 77,6 pC. Mn und 22,4 O), sich in starken Säuren ohne Gasentwickelung und ohne Färbung lösen, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht zu verändern scheinen, beim Glühen aber unter Beibehaltung der Form und des Glanzes zu Oxydoxydul werden. Deville hält es für möglich, dafs das als Martit benannte in Regulär-octaëdern vorkommende Eisenoxyd eine Pseudomorphose nach Eisenoxydul sei, für welches letztere nach der Analogie mit Manganoxydul und Magnesia regulär-octaëdrische Krystallform zu vermuthen ist.

Ueber die Bildung und Darstellung krystallisirter Metalloxyde liegen auch Mittheilungen von Debray und von Kuhlmann vor, welchen wir hier Folgendes entnehmen.

Nach Debray*) lassen sich mehrere Metalloxyde auf die Art im krystallisirten Zustande erhalten, dafs man ein Gemenge des schwefelsauren Salzes eines dieser Oxyde mit schwefelsaurem Alkali in einem Platintiegel starker Glühhitze aussetzt, wo das in dem geschmolzenen schwefelsauren Alkali frei werdende Metalloxyd krystallisiren kann. Debray erhielt nach diesem Verfahren schon früher die Beryllerde (in hexagonalen Prismen), jetzt auch die Magnesia und das Nickeloxydul krystallisirt. Schwefelsaures Manganoxydul gab, mit schwefelsaurem Kali gemengt geglüht, durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung, der Härte und der Strichfarbe des Hausmannits (Mn_3O_4), deren Form sich indessen nicht genauer bestimmen liefs. — Thonerde, Eisenoxydoxydul (Magneteisen) und grünes Uranoxyd lassen sich nach Debray

*) Compt. rend. LII, 985.

in der Art krystallisirt erhalten, dafs man ein Gemenge von phosphorsaurer Thonerde, -Eisenoxyd oder -Uranoxyd mit dem 3- bis 4fachen Gewicht schwefelsauren Kali's oder besser schwefelsauren Natrons sehr stark glüht; man erhält immer dreibasisches phosphorsaures Alkali mit dem überschüssigen schwefelsauren Salze gemischt und das Metalloxyd (das Eisenoxyd zu Magneteisen reducirt?) in deutlichen Krystallen.

Kuhlmann*) beobachtete die Bildung von Manganoxydoxydul Mn_3O_4 in Krystallen von der Form des Manganits Mn_2O_3, HO in einem Ofen, welcher zur Fabrikation von Chlorcalcium, durch Glühen eines Gemenges von Kreide mit dem bei der Chlorbereitung bleibenden Rückstand (Chlormangan mit wenig Eisenchlorür), sechs Monate lang gedient hatte; es wird hierbei ein aus Chlorcalcium und Manganoxydul bestehendes Product erhalten. In demjenigen Theile dieses Productes, welcher ganz nahe an der Feuerung längere Zeit der Wirkung einer oxydirenden Flamme ausgesetzt gewesen war, zeigten sich Höhlungen, die mit schönen schwarzen Krystallen ausgekleidet waren; oberflächlich war die Masse, wie Kuhlmann fand in Folge der Bildung von mangansaurem Kalk, intensiv blau gefärbt. Die schwarzen Krystalle ergaben bei der Krystallform des Manganits die Zusammensetzung des Hausmannits Mn_3O_4 (abgesehen von 3,5 pC. Fe_2O_3). Kuhlmann ist mit Descloizeaux geneigt, sie als Pseudomorphosen von Hausmannit nach Manganit zu betrachten. An einer anderen Stelle des Ofens, wo vermuthlich ein Stück Eisen in dem Mauerwerk gesteckt hatte, fand sich eine schöne Druse von Eisenglanzkrystallen (Rhomboëdern mit der Endfläche). — Kuhlmann bespricht, wie sich jene aus Mn_3O_4

*) Compt. rend. LII, 1283. Die krystallographische Untersuchung des in dem Chlorcalcium-Ofen krystallisirten Manganoxydoxyduls und Eisenoxyds gab Descloizeaux in Compt. rend. LII, 1323 und 1325.

bestehenden Krystalle bilden konnten, ohne jedoch zu einem bestimmten Resultat zu gelangen. Er fand indessen auch bei Versuchen, die im Kleinen angestellt wurden, dafs bei dem Glühen von Chlorcalcium mit Manganoxydul auf einem Röstscherben Hausmannit gebildet wird; er erhielt auch Eisenglanzkrystalle durch Schmelzen von amorphem Eisenoxyd mit Chlorcalcium, und Magneteisenkrystalle durch Erhitzen von Chlorcalcium mit schwefelsaurem Eisenoxydul in bedecktem Tiegel.

Noch hat Deville gemeinsam mit Troost über die Darstellung krystallisirter Schwefelmetalle, namentlich des Schwefelzinks, Mittheilungen gemacht. *) Durch das Zusammenschmelzen gleicher Theile schwefelsauren Zinkoxyds, Fluorcalciums und Schwefelbaryums erhält man eine aus schwefelsaurem Baryt und Fluorcalcium bestehende schmelzbare Masse, in welcher sich, eingewachsen oder in Drusenräumen, schöne Krystalle von Schwefelzink finden (die Analyse solcher Krystalle ergab 31,7 pC. Zn, 68,2 S, 1,1 [0,1 ?] Fe u. Verlust). Die Form dieser Krystalle ist aber nicht die dem regulären System angehörige der natürlich vorkommenden Zinkblende, sondern sie gehört dem hexagonalen System an (es sind hexagonale Prismen mit abgestumpften Kanten, durch Endflächen begrenzt) wie die des natürlich vorkommenden Schwefelcadmiums. **) Das hexagonale Schwefelzink

*) Compt. rend. LII, 920.

**) Schwefelzink war bisher nur regulär krystallisirt (als Zinkblende), Schwefelcadmium nur hexagonal krystallisirt (als Greenockit) bekannt. Dafs beide Verbindungen dimorph, und zwar isodimorph seien, ist nach dem jetzt für das Schwefelzink Gefundenen nicht zu bezweifeln. Die hexagonale Modification des Schwefelzinks ist auch natürlich vorkommend beobachtet. Friedel (Compt. rend. LII, 983) fand auf einer aus einer Silbergrube bei Oruro in Bolivia stammenden, aus silberhaltigem Schwefelantimon-

läfst sich auch in der Art erhalten, dafs man Schwefelzink in Schiffchen in einer Porcellanröhre zum Lebhaftrothglühen erhitzt und durch die Röhre einen sehr langsamen Strom von Wasserstoff leitet; es wird hierbei kein Schwefelwasserstoff entwickelt; in den weniger heifsen Theilen der Röhre setzen sich durchsichtige hexagonale Krystalle von Schwefelzink ab. Das Schwefelzink ist an sich nicht flüchtig (in Schwefelwasserstoff sehr stark erhitzt zeigte es keine Spur von Sublimation); Deville und Troost erklären die eben besprochene Krystallbildung unter scheinbarer Sublimation als darauf beruhend, dafs bei stärkerer Glühhitze Schwefelzink und Wasserstoff Schwefelwasserstoff und Zinkdampf geben, welche an den weniger heifsen Stellen des Apparates wieder Schwefelzink und freien Wassserstoff geben. — Nach denselben Methoden liefs sich Schwefelcadmium in hexagonalen Prismen, der Form des natürlich vorkommenden Greenockits, erhalten.

Schwefelblei bestehenden Masse Krystalle, deren chemisches Verhalten im Wesentlichen das der Zinkblende ist; die Krystalle gehören aber dem hexagonalen System an. Sie zeigen die Flächen einer hexagonalen Pyramide mit einzelnen Prismaflächen; die (horizontal stark gestreiften) Pyramidenflächen sind in den Endkanten unter etwa 129° zu einander geneigt (an dem Greenockit kommt aufser einer Pyramide mit 139°39′ Endkantenwinkel auch eine mit 127°27′ Endkantenwinkel vor); Spaltbarkeit ist parallel den Flächen des hexagonalen Prisma's und der Endfläche vorhanden. Eine vorläufige Analyse von Krystallen, die nicht ganz frei von Gangart und eingemengtem Schwefelkies waren, das spec. Gew. = 3,98 und die Härte = 3,5 bis 4 zeigten, ergab:

S	Zn	Fe	Pb	Sb	Cu	Summe
32,6	55,6	8,0	2,7	0,2	Spur	99,1.

Friedel benennt dieses natürlich vorkommende hexagonale Schwefelzink als *Wurtzit*.

Zum Nachweis organischer Alkaloïde;

von *J. Erdmann.*

Die Reactionen, welche zum Nachweis giftiger organischer Alkaloïde dienen, sind, wie bekannt, die Farbenerscheinungen, welche erstere bei der Einwirkung von oxydirenden Substanzen zeigen. Und wirklich können dieselben mit Sicherheit benutzt werden, wenn sie immer mit gleicher Deutlichkeit sich hervorbringen lassen und nicht von zu kurzer Dauer sind. Leider gilt das nicht von allen seither bekannten Reactionen, wie z. B. nicht von der eintretenden blauen Farbe, welche bei Zusatz von ganz neutralem nicht zu concentrirtem Eisenchlorid zu einem Morphinsalz erscheint. Dieselbe wird nur bei ganz reinem Morphin erhalten und ist von ganz kurzer Dauer.

Bei der Wichtigkeit, welche die genaue Erkenntnifs der giftigen organischen Alkaloïde für die gerichtlich-chemische Analyse hat, wobei in den meisten Fällen nicht allein nur wenig Substanz zur Prüfung vorliegt, sondern auch dieselbe nicht in dem Zustande vollkommener Reinheit abgeschieden werden kann, ist einmal nöthig, solche Reactionen zu kennen, welche unter jenen Umständen immer sicher bleiben, sodann aber wünschenswerth, mit ein und der nämlichen Probe verschiedene aufeinanderfolgende Reactionsreihen ausführen zu können. Vielleicht wird es einmal den vereinten Kräften nach langer Erfahrung gelingen, einen solchen methodischen Gang, eine Methode der qualitativen Analyse für sämmtliche organische Alkaloïde zu schaffen, trotz der vorliegenden grofsen Schwierigkeiten. Das Folgende, welches als ein kleiner Beitrag zur Lösung dieser Frage angesehen werden darf, enthält solche aufeinanderfolgende Reactionsreihen, die

sich auf Nachweis von Morphium, Narcotin, Strychnin, Brucin und Veratrin beziehen (als reine Alkaloïde angewandt).

Erste Reihe.

Reagens : concentrirte *Schwefelsäure*, die eine sehr geringe Menge *Salpetersäure* enthält.

Darstellung der Säure. — Man nehme sechs Tropfen einer Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht und mische sie mit 100 CC. Wasser. Davon lasse man zehn Tropfen zu 20 Grm. reiner concentrirter Schwefelsäure fliefsen. — Je nach der Menge der zur Prüfung genommenen Substanz (ein bis mehrere Milligramme) füge man von der Probesäure acht bis zwanzig Tropfen hinzu und warte etwa eine Viertel- bis halbe Stunde.

1) *Morphium*: wird *violettroth* gefärbt. Die durch Zusatz von zwei bis drei Tropfen Wasser bewirkte gelinde Erwärmung befördert den Eintritt der *prächtig violettrothen* Farbe.
2) *Narcotin*: wird *zwiebelroth*. Das Hinzufügen von zwei bis drei Tropfen Wasser bewirkt ebenfalls aus dem nämlichen Grunde den raschen Eintritt der Farbe.
3) *Strychnin* : bleibt *unverändert*, auch nach Zusatz von zwei bis drei Tropfen Wasser.
4) *Brucin* : wird *vorübergehend roth* und *dann gelb*. Zwei bis drei Tropfen Wasser befördern ebenfalls das Eintreten *der gelben Farbe*.
5) *Veratrin*: wird *erst gelb*, dann gleich *ziegelroth*, nach Zusatz von zwei bis drei Tropfen Wasser gleich *blutroth* und dann bleibend *prächtig kirschroth*.

Zweite Reihe.

Reagens : die in erster Reihe angegebene *Schwefelsäure* und *Braunstein*.

Man übergiefst die zu untersuchende Substanz mit acht bis zwanzig Tropfen Schwefelsäure und fügt kleine linsengrofse pulverfreie Stückchen von Braunstein hinzu. Man wartet eine Stunde lang.

1) *Morphium* : giebt dann eine *mahagonibraune* Lösung.
2) *Narcotin* : eine *gelbrothe* bis *blutrothe* Lösung.
3) *Strychnin* : eine erst *violettpurpur-* und dann *dunkelzwiebelrothe* Lösung.
4) *Brucin* : eine *vorübergehend rothe*, dann gleich eine *gummiguttgelbe* Lösung.
5) *Veratrin* : eine *dunkel-schmutzigkirschrothe* Lösung.

Dritte Reihe.

Die nach Verlauf von einer Stunde erhaltenen farbigen Lösungen werden mit dem vier- bis sechsfachen Volumen Wasser allmälig und unter Vermeidung *von Erhitzung* verdünnt und dann vorsichtig mit nicht zu schwachem Ammoniak dem Neutralisationspunkt möglichst nahe gebracht (nicht ammoniakalisch gemacht).

1) Die *Morphiumlösung* wird *schmutziggelb.*
2) Die *Narcotinlösung* bleibt *unverändert roth* der Verdünnung entsprechend.
3) Die *Strychninlösung* wird *prächtig violettpurpur.*
4) Die *Brucinlösung* bleibt stark *goldgelb.*
5) Die *Veratrinlösung* zeigt eine schwach *braune* Farbe, die auf Zusatz von Ammoniak mehr *gelblich* wird.

Nach dem schwachen Uebersättigen mit Ammoniak geht die Farbe

1) der *Morphiumlösung* in eine *braunrothe* über (ohne einen *bemerkenswerthen Niederschlag* fallen zu lassen, dieser erscheint erst später).
2) In der *Narcotinlösung* entsteht *gleich* ein *reichlicher dunkelbrauner Niederschlag.*

3) Die *Strychninlösung* wird *gelbgrün* bis *gelb.*

4) Die *Brucinlösung* bleibt *gelblich.*

5) In der *Veratrinlösung* entsteht *gleich* ein *grünlich-hellbrauner Niederschlag.*

Werden die so erhaltenen ammoniakalischen Flüssigkeiten wieder durch verdünnte Schwefelsäure schwach sauer gemacht, so treten die ursprünglich in saurer Lösung vorhandenen Farben wieder auf. Nur die *Brucinlösung* zeigt eine *schwach röthliche* Farbe, was, wie ich glaube, einer äufserst geringen Verunreinigung derselben an *Strychnin* zugeschrieben werden mufs. Am reinsten und intensivsten tritt die purpurviolette Strychninfarbe hervor.

Da nun diese farbigen Veränderungen der zweiten und der dritten Reihe auch zum Vorschein kommen, wenn die der ersten Reihe schon stattgefunden haben, so läfst sich aus der Combination beider ein kurzer methodischer Gang gewinnen. Berücksichtigt man hierbei zugleich die durch die Einwirkung von concentrirter *ganz* reiner Schwefelsäure auftretenden bekannten Farbenveränderungen, die *Brucin, Narcotin* und *Veratrin* erleiden, so kann man folgenden Weg einschlagen. Ich habe hierbei auf die flüchtigen Alkaloïde keine Rücksicht genommen, da ihr Vorhandensein ja *leicht* an der flüssigen Beschaffenheit und dem eigenthümlichen Geruch erkannt wird.

A. Man übergiefst die zu untersuchende Substanz mit vier bis sechs Tropfen *reiner concentrirter* Schwefelsäure.

a) Die Flüssigkeit zeigt *keine* Veränderung, also sind abwesend *Brucin, Narcotin, Veratrin.*

b) Es tritt eine *rosa* Farbe auf, die später gelb wird: *Brucin.*

c) Es tritt *sogleich* eine *gelbe* Farbe auf, die gelb bleibt: *Narcotin.*

d) Es zeigt sich eine *gelbe* Farbe, die sehr bald in eine *rothe* übergeht : *Veratrin.*

B. Gleichgültig, ob Farben aufgetreten sind, oder nicht, man fügt zu der durch Verfahren *A.* erhaltenen Flüssigkeit acht bis zwanzig Tropfen der bei der ersten Reactionsreihe angegebenen salpetersäurehaltigen Schwefelsäure hinzu und hierauf zwei bis drei Tropfen Wasser. Nach Verlauf von einer Viertel- bis halben Stunde zeigt die Flüssigkeit.

a) eine *violettrothe* Farbe : *Morphium*;

b) eine *zwiebelrothe* Farbe : *Narcotin*;

c) *keine* Farbenveränderung : *Strychnin*;

d) eine *gelbe* Farbe : *Brucin.*

e) eine intensiv *kirschrothe* Farbe : *Veratrin.*

C. Gleichgültig, ob nach dem Verfahren von *B.* Farben aufgetreten sind, oder nicht, man fügt zu der Flüssigkeit 4 bis 6 linsengrofse Stückchen pulverfreien Braunsteins.

Nach Verlauf einer Stunde zeigt die Flüssigkeit :

a) eine *mahagonibraune* Farbe : *Morphium*;

b) eine *gelbrothe* bis *blutrothe* Farbe : *Narcotin.*

c) eine *dunkel zwiebelrothe* Farbe : *Strychnin*;

d) eine *gummiguttgelbe* Farbe : *Brucin*;

e) eine *schmutzig-dunkel-kirschrothe* Farbe : *Veratrin.*

D. Man giefst die erhaltenen gefärbten Flüssigkeiten in ein Probeglas, verdünnt vorsichtig unter *gutem Abkühlen* etwa mit dem vierfachen Volumen Wasser und fügt so lange langsam Ammoniak hinzu, bis *fast* der Neutralisationspunkt erreicht ist. Es erscheint

a) eine schmutziggelbe Farbe, die beim Uebersättigen mit Ammoniak braunroth wird, ohne *gleich* einen *bemerkenswerthen Niederschlag* abzusetzen : *Morphium.*

b) eine der Verdünnung entsprechende *röthliche* Farbe. Beim Uebersättigen mit Ammoniak entsteht ein *reichlich dunkelbrauner Niederschlag* : *Narcotin.*

c) eine prächtig *violettpurpurfarbene* Lösung, die durch einen Ueberschufs von Ammoniak *gelbgrün* bis *gelb* wird : *Strychnin.*

d) eine *goldgelbe* Lösung, die durch einen Ueberschufs von Ammoniak nicht *wesentlich* verändert wird : *Brucin.*

e) eine *schwach bräunliche* Lösung, die auf Zusatz von Ammoniak gelblich wird und nach dem Ueberschufs einen *grünlich-hellbraunen Niederschlag* absetzt : *Veratrin.*

Schliefslich will ich noch Einiges über die Haltbarkeit der Reactionen hinzufügen. Ich verfolgte den Zweck, die Farbenerscheinungen, welche die giftigen organischen Alkaloïde mit Oxydationsmitteln zeigen, zu fixiren, um sie, wie bei den anorganischen Giften die Metalle, so hier die auftretenden characteristischen Farben dem Gericht einsenden zu können, vielleicht in Gemeinschaft mit der aus *reinem* Alkaloïd dargestellten Farbe. Verdünnt man die mit der Probesäure der ersten Reactionsreihe erzeugten farbigen Lösungen mit *reiner concentrirter* Schwefelsäure, so bleiben die Farben unverändert und scheinen sich sehr lange Zeit aufbewahren zu lassen, ja treten dadurch noch besser hervor. Ich habe eine derartige Morphin- und Narcotinreaction acht Tage lang ohne Veränderung stehen gehabt. Die purpurviolette Reaction des Strychnins, welche in der dritten Reihe gegen den Neutralisationspunkt auftritt, läfst sich durch Zusatz von einem gleichen Volumen starkem Alkohol haltbarer machen, so dafs man sie fast einen Tag lang aufbewahren kann. Verdünnte Reactionen auf Strychnin halten sich mehrere Tage. Es gilt dieses sowohl für die purpurviolette Lösung in saurer Lösung, als auch für die gelbgrüne in ammoniakalischer.

Mich stützend auf die oben angegebene Beobachtung, dafs sehr *geringe* Spuren von Salpetersäure in der Schwefelsäure durch *Morphium* noch angezeigt werden, suchte ich

annähernd den Punkt auf, wo die geringste Menge von Salpetersäure in der Schwefelsäure anfängt, die oben erwähnte Farbe hervorzubringen.

Sechs Tropfen einer Salpetersäure von 1,250 spec. Gew. zu 100 CC. Wasser gegeben und von dieser Mischung einen Tropfen auf 10 Grm. reiner concentrirter Schwefelsäure, ist hinreichend, um mit der letzteren im Beisein einer *Spur* Morphium eine deutlich *violettrothe* Farbe hervorzubringen. Auch hier werden zwei bis drei Tropfen Wasser hinzugegossen, um durch die eintretende Wärme die Reaction schnell hervortreten zu lassen. Da selbst *geringere* Spuren von Salpetersäure, als oben angegeben, in der Schwefelsäure noch angezeigt werden, glaube ich mit vollem Recht das Morphium als eins der feinsten Reagentien auf Salpetersäure (in der Schwefelsäure) empfehlen zu können.

Meine weiteren Resultate über die Reaction der Alkaloïde werde ich später mittheilen.

Laboratorium zu Göttingen, den 25. Juli 1861.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Lemberg.

7. Zur Kenntnifs des Triäthylphosphinoxydes; von *L. Pebal.*

Fafst man die Ketone allgemein als Verbindungen von Säure- mit Alkoholradicalen auf, so kommt man folgerichtig zu dem Schlusse, dafs der Phosphorsäure ein Körper von

der Zusammensetzung des Triäthylphosphinoxydes als Keton entspricht. *)

Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich nachstehende Fragen zu beantworten versucht.

1) Die bisher unter dem Begriffe „Keton" zusammengefafsten Körper werden, wie diefs kürzlich Freund gezeigt hat, allgemein durch Einwirkung der Oxychloride einbasischer Säuren auf die Verbindungen von Zink mit Alkoholradicalen gebildet. Voraussichtlich sollte also das der dreibasischen Phosphorsäure entsprechende Aethylketon durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Zinkäthyl entstehen. Es fragte sich also, ob die Reaction im Sinne der folgenden Gleichung vor sich geht :

$$2\,P\Theta Cl_3 + 3\,(C_2H_5)_2Zn_2 = 2\,P\Theta(C_2H_5)_3 + 6\,ZnCl.$$

2) Gesetzt das letztere wäre der Fall : ist der Körper $P\Theta(C_2H_5)_3$ identisch mit Triäthylphosphinoxyd, oder ist er es nicht ?

3) Lassen sich an dem bezeichneten Körper Eigenschaften nachweisen, welche für die Ketone characteristisch sind ?

Mein Bestreben mufste zunächst auf eine genauere Erforschung der Eigenschaften des Triäthylphosphinoxydes gerichtet sein, da die Entdecker dieses Körpers, Cahours und Hofmann, denselben nicht rein dargestellt und dessen Zusammensetzung nur aus Analogieen erschlossen hatten. **) Hofmann's neue Abhandlung macht allerdings einen Theil meiner Versuche überflüssig; doch möge Folgendes hier noch Platz finden.

---

*) Diese Annalen CXVIII, 22.

**) Die Untersuchung wurde vor anderthalb Jahren begonnen. Aus der Abhandlung von Cahours und Hofmann konnte ich nicht entnehmen, dafs die Verff. die Absicht hatten, die Untersuchung des Triäthylphosphinoxydes wieder aufzunehmen.

Bei der Entwässerung des Triäthylphosphinoxydes kommt es hauptsächlich darauf an, daſs man die Dimensionen des Destillationsapparates der Menge der concentrirten Lösung von Triäthylphosphinoxyd möglichst anpaſst. Als Destillationsapparat dient am besten ein aus einem Glasrohr geblasenes Kölbchen, an dessen Halse, etwa 1 CM. über der Erweiterung, ein nicht zu enges Rohr schief angelöthet ist. Man füllt das birnförmige Gefäſs etwa zu $^3/_4$ mit der Lösung, welche man vorher mit festem Kalihydrat möglichst entwässert hat, und destillirt ziemlich rasch über. Die Concentration der übergehenden Lösung nimmt schnell zu; fängt das Destillat an, im seitlichen Rohre zu erstarren, so erwärmte man letzteres, läſst noch eine Anzahl Tropfen durchfliefsen, verwechselt dann die Vorlage mit einem zweiten gut getrockneten Destillationsapparat von derselben Form, und wiederholt die Destillation, indem man die bei 240° C. übergehende Portion für sich auffängt. Auf diese Weise kann man ganz leicht aus wenigen Grammen einer concentrirten Lösung völlig reines Triäthylphosphinoxyd darstellen.

0,4645 Grm. der so dargestellten Verbindung gaben 0,9127 Grm. CO_2 und 0,4655 Grm. H_2O. *)

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	53,73	53,58
H_{15}	15	11,19	11,13
P	31	23,14	—
O	16	11,94	—
	134	100,00.	

Die Substanz ist farb- und geruchlos, verdampft schon, wenn man sie in einem Proberöhrchen zum Schmelzen erhitzt, und hat übrigens die von Hofmann angegebenen Eigen-

*) Die Substanz wurde mit einem Gemenge von saurem chromsaurem Kalium und chromsaurem Blei verbrannt.

schaften. Nur der Schmelzpunkt weicht ab von Hofmann's Angabe, wonach derselbe, sowie der Erstarrungspunktt, bei 44° C. liegen soll. Meine Versuche ergaben folgende Zahlen:

Capillarrohr A.

1. Vers.	Schmelzp. 52,8° C.	Nach vollst. Schmelz.: Erstarrungsp.	43,7°C.*)
2. Vers.	Schmelzp. 52,9° C.	Nach Erhitzen auf 99°C. „	43,2°C.
3. Vers.	Schmelzp. 52,6° C.	Nach theilw. Schmelz. „	51,3°C.**)
4. Vers.	Schmelzp. —	Nach vollst. Schmelz. „	41,7°C.

Capillarrohr B. (Mit neuerdings destillirter Substanz.)

1. Vers.	Schmelzp. 53,2°C.		
2. Vers.	Schmelzp. 53,1°C.	Nach vollst. Schmelz. Erstarrungsp.	43,0°C.

Capillarohr C. (Mit neu dargestellter Substanz.)

Schmelzp. 52,6° C. Nach vollst. Schmelz. Erstarrungsp. 38,7°C.

Demnach als Mittel: Schmelzpunkt 52,9° C. Erstarrungspunkt 42,0°C.

War die ganze Menge der im Röhrchen eingeschlossenen Substanz geschmolzen, so erfolgte die Krystallisation bei der angegebenen Temperatur plötzlich; dagegen krystallisirte die Substanz, wenn ein Theil derselben umgeschmolzen mit der flüssigen Masse in Berührung blieb, langsam, sobald die Temperatur unter den Schmelzpunkt sank.

Der Schmelzpunkt, welchen Hofmann angiebt, setzt nach meinen Versuchen einen Wassergehalt von 3 pC. voraus. Aber selbst in diesem Falle liegt der Erstarrungspunkt nur circa 14° C. tiefer als der Schmelzpunkt, wenn kein Theil der Substanz ungeschmolzen geblieben war ***).

---

*) Die Bestimmungen wurden nach der im Lehrbuch von Buff, Kopp und Zamminer Seite 227 angegebenen Methode ausgeführt. Mit dem Ausdruck: „Nach vollständiger Schmelzung" ist gemeint: nach Schmelzung der ganzen Menge der im Röhrchen eingeschlossenen Substanz.

**) Das Röhrchen war nur zum Theile in das zu erwärmende Wasser eingesenkt.

***) Eine Versuchsreihe über die Abhängigkeit des Schmelz- und Erstarrungspunktes vom Wassergehalte werde ich später mittheilen. Sie mufste, der hohen Lufttemperatur wegen, für jetzt eingestellt werden.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Zinkäthyl. — Phosphoroxychlorid schien einzuwirken, als es tropfenweise zu einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl gebracht wurde. Nach kurzer Zeit aber erfolgte eine so heftige Reaction, daſs der Apparat in Folge der plötzlichen Dampfbildung explodirte, obschon für den Fall einer Gasentwickelung vorgesehen war.*) Auf erhitztes reines Zinkäthyl wirkt jeder Tropfen Phosphoroxychlorid heftig ein, so daſs die Operation ohne Gefahr zu Ende geführt werden konnte. Man erhielt auf diese Weise eine farblose dickflüssige Substanz, welche nach längerer Zeit zu einer glasartigen Masse erstarrte. Diese entwickelte auf Zusatz von Wasser eine groſse Menge eines brennbaren Gases (offenbar Aethylwasserstoff, von unzersetztem Zinkäthyl herrührend); basisches Chlorzink blieb ungelöst. Die abfiltrirte Lösung, bis zur Syrupconsistenz abgedampft, gab nach längerem Stehen im Exsiccator Krystalle, welche durch Umkrystallisiren leicht rein dargestellt werden konnten.

I. 0,3905 Grm. der Krystalle gaben 0,5396 Grm. $C\Theta_2$ und 0,2802 Grm. $H_2\Theta$.

II. 0,3862 Grm. der Krystalle gaben 0,5310 Grm. $C\Theta_2$ und 0,2772 Grm. $H_2\Theta$.

---

*) Es ist wahrscheinlich, daſs in allen den Fällen, wo Zinkäthyl oder Zinkmethyl mit einem Oxychlorid bei niederer Temperatur zusammentrifft, zunächst eine chemische Verbindung entsteht, in welcher bei höherer Temperatur erst eine Umlagerung der Atome und Spaltung erfolgt; denn selbst die ersten Tropfen eines Oxychlorides bewirken in der Regel schon Aufkochen der Flüssigkeit dort, wo sie mit der Zinkverbindung in Berührung kommen. Die heftigen Erscheinungen namentlich bei ätherischen Lösungen der Zinkverbindungen lassen sich dadurch erklären, daſs sich die zuerst gebildete Verbindung als schwerer zu Boden senkt, während der Aether zum Theil entweicht, zum gröſseren Theil aber, aus dem Kühler zurückflieſsend, in den oberen Schichten sich ansammelt; so kann der Siedepunkt der unteren Schichte allmälig steigen, bis die Temperatur erreicht ist, wo die eigentliche Einwirkung erfolgt.

III. 0,3777 Grm. der Krystalle gaben mit salpetersaurem Silber gefällt 0,4298 Grm. AgCl.

IV. 0,8402 Grm. der Krystalle gaben mit kohlensaurem Natron gefällt u. s. w. 0,1361 Grm. Zn_2O.

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C_8	96	38,33	37,69	37,49	—	—
H_{20}	20	7,98	7,96	7,97	—	—
Cl_2	71	28,34	—	—	28,14	—
Zn	32,5	12,97	—	—	—	13,00
P	31	12,38	—	—	—	—
	250,5	100,00.				

Die Krystalle bestehen demnach aus der Verbindung von Phosphäthyliumchlorid mit Chlorzink :

$$P(C_2H_5)_4Cl \,.\, ZnCl.$$

Sie sind farblos, durchsichtig, leicht löslich in Wasser, luftbeständig, und verändern sich selbst bei 100° C. noch nicht.

Nach Herrn Dr. Handl, welcher die Gefälligkeit hatte, die Krystalle zu messen, sind dieselben (Fig. 13 und 14 auf Taf. I zu Bd. CXIX) Combinationen eines tetragonalen Prisma's (100) mit der Pyramide (111) (meist verlängert in der Richtung der Prismenaxe), sehr leicht spaltbar nach den Pyramidenflächen, wenig spaltbar senkrecht gegen die Prismenaxe. Die Messungen gaben die Winkel der Normalen :

$$(100)(111) = 54°3'$$
$$(111)(\bar{1}11) = 71°55'.$$

Demnach ist das Verhältnifs der Hauptaxe zu einer Nebenaxe :

$$c : a = 1{,}0533 : 1.$$

Die Bildung der Verbindung erklärt folgende Gleichung :

$$POCl_3 + 2\,(C_2H_5)_2Zn_2 = P(C_2H_5)_4Cl \,.\, ZnCl + Zn_3O + ZnCl.$$

Einwirkung der Verbindung $P(C_2H_5)_4Cl \,.\, ZnCl$ *auf Kalihydrat.* — Bringt man zu der krystallisirten Verbindung festes Kalihydrat und wenig Wasser, so entwickelt sich unter lebhafter Einwirkung ein brennbares Gas; auf der Oberfläche

der concentrirten Kalilauge sammelt sich eine ölartige Flüssigkeit an, welche nach Triäthylphosphin riecht, und aus welcher man durch Destillation eine Substanz von den Eigenschaften des Triäthylphosphinoxydes erhält.

Die Analyse des entwickelten Gases ergab folgende Zahlen *):

	Volum	°C.	Druck in Metern	Vol. bei 0° und 1^{m} Druck
Absorptionsrohr :				
Anfangsvolumen	38,0	10,2	0,5966	21,85
Nach Behandlung mit wasserfreier Schwefelsäure	37,0	9,1	0,6165	22,07
Eudiometer :				
Anfangsvolum	98,3	9,6	0,1794	17,04
Nach Zusatz von Luft . . .	424,4	8,9	0,4984	204,85
Nach Zusatz von Sauerstoff .	458,6	9,5	0,5296	234,71
Nach der Verpuffung	432,0	9,8	0,5021	209,40
Nach Absorption der Kohlensäure	404,9	8,8	0,4841	189,89

Gefunden :		Berechnet für Aethylwasserstoff :
Contraction	25,31	25,31
Gebildete CO_2	19,51	20,24

Unter den vier zunächst möglichen Reactionen :

1) $P(C_2H_5)_4Cl + KHO = P(C_2H_5)_3 + KCl + C_2H_5 . HO$
2) $= P(C_2H_5)_3 + KCl + C_2H_4 + H_2O$
3) $= P(C_2H_5)_3O + KCl + C_2H_4 + H_2$
4) $= P(C_2H_5)_3O + KCl + C_2H_6$

sind die Reactionen 2) und 3) durch die Natur des entwickelten Gases ausgeschlossen. Ohne Zweifel ist die Gleichung 4) der Ausdruck der Hauptreaction. Da jedoch sicher, wenn auch in geringer Menge, Triäthylphosphin auftritt, so dürfte wohl eine Umsetzung nach Gleichung 1) nebenher laufen, wenn nicht geradezu eine Spaltung :

$$P(C_2H_5)_4Cl = P(C_2H_5)_3 + C_2H_5Cl$$

erfolgt. Eine Beimischung von Chloräthyl hätte sich übrigens durch eine Volumverminderung bei der Behandlung mit wasserfreier Schwefelsäure bemerklich machen müssen.

*) Zur Beseitigung des Triäthylphosphindampfes wurde dem Gase zuerst atmosphärische Luft beigemischt. Nach Absorption des Sauerstoffs wurde das Gasgemenge in das Absorptionsrohr gebracht.

Die Reaction läfst sich auch so auffassen, dafs zunächst Phosphäthyliumoxydhydrat entsteht, welches weiter in der bekannten Weise zerlegt wird :

$$P(C_2H_5)_4Cl + KHO = KCl + P(C_2H_5)_4HO$$
$$P(C_2H_5)_4HO = P(C_2H_5)_3O + C_2H_6.$$

Einwirkung von Zinkäthyl auf Phosphoroxychlorid. — Als man Zinkäthyl zu Phosphoroxychlorid fliefsen liefs, waren die Erscheinungen ganz ähnlich wie im umgekehrten Falle. (Zuerst scheinbar ruhige Einwirkung, nach Zusatz einer gröfseren Menge Zinkäthyls so bedeutende Wärmeentwickelung, dafs der Kolben, in Wasser gestellt, zischte.) Das Product, eine braune dickflüssige Masse, mit festem Kalihydrat und tropfenweise mit Wasser zusammengebracht, gab eine ganz geringe Menge von Triäthylphosphin; über der concentrirten Kalilauge sammelte sich eine getrennte Flüssigkeitsschichte, welche, mit festem Kalihydrat in Berührung, unter lebhafter Einwirkung ein Gas entwickelt. Für sich der Destillation unterworfen gab die Flüssigkeit Triäthylphosphinoxyd (Schmelzpunkt 53,2° C.). Aus dem bei der Destillation gebliebenen Rückstande wurden auf Zusatz von Kalihydrat und Wasser unter heftiger Einwirkung und Gasentwickelung neue Mengen von Triäthylphosphinoxyd abgeschieden : ein Beweis, dafs mindestens der gröfste Theil der durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Phosphoroxychlorid gebildeten Masse nicht aus Triäthylphosphinoxyd, sondern aus Phosphäthyliumchlorid und Chlorzink bestand, aus welchem erst durch Einwirkung von Kalihydrat das Triäthylphosphinoxyd gebildet wurde.

Aus diesen Versuchen folgt also, dafs, meiner Voraussetzung entgegen, bei der Wechselwirkung von Zinkäthyl und Phosphoroxychlorid zunächst nicht Triäthylphosphinoxyd, sondern Phosphäthyliumchlorid gebildet wird, wobei jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dafs in Folge einer

secundären Einwirkung des Chlorides auf Zinkoxyd Triäthylphosphinoxyd entstehe.

Triäthylphosphinoxyd und schwefelsaures Kupfer. — Eine Verbindung von Triäthylphosphinoxyd mit saurem schwefligsaurem Natron darzustellen ist mir nicht gelungen. Die Niederschläge, welche ich durch Zusammenbringen concentrirter Lösungen beider Substanzen erhielt, waren frei von Triäthylphosphinoxyd. Dasselbe gilt von der durch Verdampfen einer verdünnten Lösung der beiden Körper im Exsiccator ausgeschiedenen Salzmasse.

Aus einem Gemenge verdünnter Lösungen von Triäthylphosphinoxyd und schwefelsaurem Kupfer krystallisirt im Exsiccator reiner Kupfervitriol. Bringt man aber zu erhitztem, reinem oder nur wenig wasserhaltigem Triäthylphosphinoxyd krystallisirtes schwefelsaures Kupfer, so löst sich letzteres unter Prasseln in beträchtlicher Menge mit tief grüner Farbe auf, während ein Theil des Kupfervitriols, in basisches schwefelsaures Kupfer verwandelt, ungelöst bleibt. Die grüne Lösung, deren Farbe beim Erkalten heller wird, wird blau, wenn man sie mit wenig Wasser versetzt, und läfst beim Erhitzen eine neue Menge des grünen basischen Kupfersalzes fallen. Aus der blauen Lösung erhält man im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure schön ausgebildete vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen von der Farbe des Eisenvitriols. Die Mutterlauge wird schwach grünlichblau.

Die Krystalle wurden von der Mutterlauge möglichst getrennt, auf getrocknetes glattes Filtrirpapier gebracht, abgepreſst, im Exsiccator getrocknet, dann kurze Zeit feuchter Luft ausgesetzt, wieder abgepreſst u. s. f. Nach mehrmaligem Wiederholen dieses Verfahrens, wobei die Krystalle ihr Aussehen nicht verändert hatten, wurden dieselben im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet und zur Analyse verwendet.

I. 0,3932 Grm. gaben 0,5602 Grm. CO_2 und 0,2864 Grm. H_2O.

II. 0,3343 Grm. von einer zweiten Darstellung gaben 0,4795 Grm. CO_2 und 0,2520 Grm. H_2O.

III. 0,2051 Grm. von einer dritten Darstellung gaben 0,0818 Grm. Ba_2SO_4 und 0,0268 Grm. Cu_2O *).

IV. 0,1760 Grm. von derselben Darstellung wie Nr. II. gaben 0,0765 Grm. Ba_2SO_4.

		Theorie		
3 Mol. Triäthylphosphinoxyd	C_{18}	216	38,47	71,61
	H_{45}	45	8,02	
	P_3	93	16,57	
	O_3	48	8,55	
1 Mol. schwefels. Kupfer	Cu_2	63,4	11,29	28,39
	S	32	5,70	
	O_4	64	11,40	
		561,4	100,00	100,00

	Versuch								
	I.		II.		III.		IV.		Mittel
Kohlenstoff	38,86	72,82	39,13	73,17	—		—		72,74
Wasserstoff	8,09		8,37		—		—		
Phosphor	—		—		—		—		
Sauerstoff	—		—		—		—		
Kupfer	—		—		10,43	26,55	—	29,70	28,12
Schwefel	—		—		5,46		5,96		
Sauerstoff	—		—		—		—		
									100,86

Die Verbindung kann demnach ausgedrückt werden durch die Formel :

$$Cu_2SO_4 + 3P(C_2H_5)_3O$$

Die Krystalle sind spröde, leicht zerbrechlich und erleiden in ganz trockener Luft keine Veränderung. Mit wenig Wasser zusammengebracht oder längere Zeit feuchter Luft ausgesetzt zerfliefsen sie theilweise und verwandeln sich in feine blafsblaue seideglänzende Nadeln. In mehr Wasser lösen sie sich ganz auf und aus der Lösung krystallisirt im Exsiccator reines Kupfervitriol.

Der Vorgang bei der Einwirkung von Triäthylphosphinoxyd auf Kupfervitriol ist offenbar dieser, dafs zunächst ein

*) Das Kupfer wurde aus der vom überschüssig zugesetzten Chlorbaryum befreiten Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w.

Theil der beiden Körper sich umsetzt zu basischem schwefelsaurem Kupfer und schwefelsaurem Triäthylphosphinoxyd, welches letztere einen Theil des basischen Salzes mit grüner Farbe auflöst*) ; ein anderer Theil des Kupfervitriols löst sich unverändert. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das grüne basische Kupfersalz aus, die Lösung färbt sich blau und aus dieser krystallisirt die oben beschriebene Verbindung nebst schwefelsaurem Triäthylphosphinoxyd, dessen Krystalle jedoch nach wenigen Secunden an der Luft zerfliefsen.

Unverkennbar ist die Aehnlichkeit der Vorgänge bei der Einwirkung von Kupfervitriol und von Platinchlorid auf Triäthylphosphinoxyd. Nach Hofmann entsteht in letzterem Falle die Verbindung

$$3[(C_2H_5)_3P\ddot{O}],\ (C_2H_5)_3PCl_2,\ 2PtCl_2.$$

Beide Reactionen lassen sich durch folgende Gleichungen erklären :

$$3Cu_2S\ddot{O}_4 + 4(C_2H_5)_3P\ddot{O} = Cu_2\ddot{O} + Cu_2S\ddot{O}_4 + (C_2H_5)_3PS\ddot{O}_4 + Cu_2S\ddot{O}_4 + 3(C_2H_5)_3P\ddot{O}.$$

$$3PtCl_2 + 4(C_2H_5)_3P\ddot{O} = Pt\ddot{O} + PtCl_2 + (C_2H_5)_3PCl_2 + PtCl_2 + 3(C_2H_5)_3P\ddot{O}.$$

Die Stoffe gruppiren sich schliefslich wie folgt :

$$\underbrace{Cu_2\ddot{O}\,.\,Cu_2S\ddot{O}_4}_{\text{Niederschlag}}\text{**)} + \underbrace{(C_2H_5)_3PS\ddot{O}_4}_{\text{Lösung}} + \underbrace{Cu_2S\ddot{O}_4\,.\,3(C_2H_5)_3P\ddot{O}}_{\text{Neue Verbindung}}$$

$$\underbrace{Pt\ddot{O}}_{\text{Bleibt in Lösung}} + \underbrace{PtCl_2\ .\ (C_2H_5)_3PCl_2\ .\ PtCl_2\ .\ 3(C_2H_5)_3P\ddot{O}}_{\text{Hofmann's Verbindung.}}$$

Die Umwandlung der krystallisirten Kupferverbindung in feine seideglänzende Nadeln bei Gegenwart von wenig Wasser

*) Das durch Wasser ausgeschiedene basische schwefelsaure Kupfer ist in reinem Triäthylphosphinoxyd unlöslich; bringt man einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zum Triäthylphosphinoxyd, so löst sich das basische Salz beim Erwärmen mit grüner Farbe.

**) Die Zusammensetzung des basischen Kupfersalzes ist durch den Versuch nicht ermittelt worden. Die Analogie würde aber selbst dann wenig beeinträchtigt sein, wenn eine basischere Verbindung entstanden wäre.

dürfte sich durch Aufnahme von Krystallwasser erklären lassen. Ein Ueberschufs von Wasser scheidet das Triäthylphosphinoxyd aus dessen Verbindung mit schwefelsaurem Kupfer. Es scheint demnach, dafs das Triäthylphosphinoxyd in der genannten Verbindung die Stelle des Krystallwassers einnimmt.

Die Eigenschaft einiger Ketone, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu festen Verbindungen zu vereinigen, scheint mindestens eben so sehr auf physikalischen als auf chemischen Eigenschaften derselben zu beruhen, da selbst solche Körper, welche entschieden in die Reihe der Ketone gehören, keine solche Verbindung eingehen. Defshalb kann auch der Mangel dieser Eigenschaft an einer Verbindung nicht als Grund gelten, dieselbe von der Reihe der Ketone auszuschliefsen.

Ich halte es für wenig gerechtfertigt, bei der Vereinigung der Ketone mit sauren schwefligsauren Alkalien eine Wasserausscheidung anzunehmen und in den Formeln das ausgeschiedene Wassermolecül dem Reste als Krystallwasser anzuhängen (z. B. $C_3H_5NaSO_3 + H_2O$) (Limpricht), denn bis jetzt ist keine derartige Verbindung mit Sicherheit bekannt, in welcher das hypothetische Krystallwassermolecül fehlt. Der Umstand, dafs diese Verbindungen einfach durch Addition entstehen und sehr leicht [wie z. B. die Verbindung mit Acetyläthyl bei 100° — (Freund)] unter Abgabe des Ketons zerfallen, spricht vielmehr für die Ansicht, dafs diese Verbindungen von jener Art seien, wie die Verbindungen von Salzen mit Krystallwasser oder wie die beschriebene Verbindung von Triäthylphosphinoxyd mit schwefelsaurem Kupfer.

Der Sauerstoff des Triäthylphosphinoxydes kann leicht, zum Theile wenigstens, gegen Chlor, und umgekehrt, ausgetauscht werden. Auch hierin liegt keine wesentliche Ver-

schiedenheit von den Ketonen; denn nach Friedel (Jahresbericht f. 1859, S. 337) entsteht durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aceton ein Körper von der Zusammensetzung $C_3H_6Cl_2$.

Der Umstand, dafs durch die Einwirkung von Zinkäthyl

auf die Gruppe PO ClClCl

statt PO AeAeAe

zunächst die Gruppe PAeAeAeAeCl gebildet wird, beweist wenig gegen meine anfangs ausgesprochene Ansicht. Die Ursache dieser Erscheinung kann in der ganz zufällig überwiegenden Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff liegen, und es ist denkbar, dafs beispielsweise bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkäthyl eine der obigen Reaction ganz ähnliche Einwirkung

$$C_2H_3OCl + (C_2H_5)_2Zn_2 = C_2H_3.(C_2H_5)_2Cl + Zn_2O$$

die Hauptumsetzung begleitet*).

Obschon sich also, mit Ausnahme der Zusammensetzung, wenig positive Merkmale zur Charakterisirung der Verbindung als Keton auffinden lassen, so kann doch, wie ich glaube, ein entscheidender Grund *gegen* diese Auffassung vorläufig nicht geltend gemacht werden.

---

*) Bei der erwähnten Einwirkung erhielt man neben Acetyläthyl eine Flüssigkeit von hohem Siedepunkte und einem an die zusammengesetzten Aether der Essigsäurereihe erinnernden Geruche. Durch Einwirkung der Verbindung $C_2H_3(C_2H_5)_2Cl = C_6H_{13}Cl$ und noch unveränderten Chloracetyls auf das zugesetzte Wasser konnte ein Körper von der Zusammensetzung des essigsauren Caproyläthers entstanden sein. Es sind bereits Versuche eingeleitet, welche über die Natur des gebildeten Körpers entscheiden sollen.

Ueber Chromsuperoxyd und Chromsäure;

von *Hugo Schiff*.

1) *Ueber Chromsuperoxyd.*

Gelegentlich der früher (diese Annalen Bd. CXIX, S. 342) mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von Chlorkalklösung auf Wismuthoxyd habe ich auch die Einwirkung auf Chromoxydhydrat und auf violettes Chromchlorid einer Prüfung unterzogen; es ergab dieselbe in beiden Fällen eine Ueberführung in braunes Chromoxyd, wobei jedoch die Flüssigkeit stets etwas Chromsäure enthält. Eine Lösung von Chromalaun hingegen giebt mit alkalischem Chlornatron nur grünes Oxydhydrat.

Das braune Chromoxyd wird bekanntlich von einigen Chemikern als ein eigenthümliches, dem Mangan- und Bleisuperoxyd analog zusammengesetztes Chromsuperoxyd angesprochen, während Andere eine Verdreifachung der Formel vorziehen und es als eine Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd betrachten. Für letztere Auffassung scheint der Umstand zu sprechen, dafs bei längerem Auswaschen namentlich der hydratischen Verbindung das Waschwasser Chromsäure aufnimmt und zuletzt nur Chromoxyd zurückläfst. Ich habe gefunden, dafs auch das mittelst Chlorkalk aus Chromoxydhydrat dargestellte braune Oxyd dasselbe Verhalten zeigt.

Als eine sehr einfache und schnell zum Ziele führende Methode zur Darstellung des braunen Chromoxyds empfehle ich die folgende, welche auf der Zersetzung des Nitrats beruht. Man bereite ein inniges Gemenge von gleichen Gewichtstheilen rothen Kaliumchromats mit krystallisirter Oxalsäure und setze demselben so viel concentrirte Salpetersäure zu, dafs das Ganze einen dicken Brei bildet. Erwärmt man diesen in einem Porcellantiegel, welcher wegen des Aufschäumens

etwa die dreifache Capacität haben mufs, so tritt sehr bald die Reaction ein, in deren Folge sich unter Entwickelung von Kohlensäure Salpeter und Chromnitrat bildet. Der Tiegelinhalt wird bei einer etwas *unter dem Schmelzpunkt* des Salpeters zu haltenden Temperatur so lange erhitzt, als noch rothe Dämpfe entweichen, und dann die sich leicht ablösende poröse Masse im gepulverten Zustand mit kaltem Wasser digerirt. Aus der hierbei sich bildenden Lösung kann durch Zusatz von Ammoniak noch braunes Oxydhydrat gefällt werden.

Sowohl ein nach dieser Methode, als auch ein aus reinem Chromnitrat dargestelltes braunes Oxyd wurde durch längeres Auswaschen zerlegt, aber die Zersetzung ging so aufserordentlich langsam vor sich, dafs bei täglich zehnstündiger Auswaschung mit Wasser von mittlerer Temperatur ein Gramm der Verbindung selbst nach sechs Wochen noch nicht vollständig zersetzt war. Die in dem Waschwasser enthaltenen Chromsäurequantitäten sind so gering, dafs sie sich den gewöhnlichen Reactionen entziehen, und diefs ist wohl auch der Grund, wefshalb die Zersetzung des auf trockenem Wege dargestellten braunen Oxyds früher übersehen wurde.

Die den wirklichen Superoxyden zukommende Eigenschaft, die Guajaktinctur zu bläuen, geht dem braunen Chromoxyd ab.

2) *Eine Reaction auf Chromsäure.*

Bei den Versuchen über die Zersetzbarkeit des braunen Chromoxyds durch Wasser war es mir um eine schnell ausführbare empfindliche Reaction auf Chromsäure zu thun. Bei Lösungen, welche $^1/_{10000}$ Chromsäure enthalten, ist zwar die gelbe Farbe — und nach Behandlung mit Weingeist und Schwefelsäure die grüne — noch deutlich bei nicht zu dünnen Schichten zu erkennen, aber $^1/_{30000}$ ist hiermit nicht mehr nachweisbar. Sehr empfindlich ist das Verhalten gegen schwach alkalisches Bleiacetat, aber es wird auch hier die

Grenze bald erreicht. Ich wandte mich nun der bekannten Thatsache zu, dafs die Chromsäure eine Bläuung der Guajaktinctur bewirkt. Schon früher hatte sich mir das Guajak gegen salpetrige Säure so empfindlich gezeigt, dafs ich es zur Prüfung der Schwefelsäure auf Oxyde des Stickstoffs empfehlen konnte (diese Ann. CXI, 372); bei der Chlorbleiche, wo man das Guajak als Reagens empfohlen, steht es der Silberreaction etwa gleich, und so durfte ich hoffen, dafs ähnliche Empfindlichkeit auch gegen Chromsäure statthaben werde. Aber wie sehr wurden meine Erwartungen übertroffen, als ich eine mit Schwefelsäure versetzte fast farblose Lösung neutralen Kaliumchromats allmälig noch mit dem zehnfachen Volum Wasser verdünnen konnte, ohne dafs die Reaction aufhörte. Ein kleiner Ueberschufs an Schwefelsäure begünstigt den Eintritt der Färbung sehr (die Säure war frei von Salpetersäure). Wurde von einer mit 1 bis 2 CC. Schwefelsäure versetzten Lösung von 40 Mgr. Kaliumchromat in $^1/_2$ Liter Wasser, welche also im Cubikcentimeter $^4/_{100000}$ Chromsäure enthält, $^1/_{10}$ CC. in einem Porcellanschälchen zu wenigen Tropfen Guajaktinctur gesetzt (ein Theil Harz auf etwa 100 Th. 60procentigen Weingeist), so tritt sogleich intensive Bläuung ein. Wird die Lösung auf $^1/_{40}$ verdünnt, so dafs sie nun $^1/_{1000000}$ Chromsäure oder 1 Mgr. im Liter enthält, so tritt bei Schwefelsäureüberschufs immer noch eine deutliche, aber nach wenigen Secunden verschwindende Färbung ein. Bei einiger Uebung kann die Reaction mit $^1/_{10}$ CC. Flüssigkeit angestellt und also noch $^1/_{10000000}$ Grm. Chromsäure mit Leichtigkeit nachgewiesen werden. Es gestattet diese Reaction den Nachweis der Löslichkeit der Chromate von Baryum und Blei in destillirtem Wasser. Die Lösungen waren durch ein doppeltes Filter gegangen und zeigten unter dem Mikroscop nichts Aufgeschwemmtes. Das Verschwinden der Reaction nach Behandlung mit Weingeist tritt selbst bei den ver-

dünntesten Lösungen deutlich hervor; beim Schütteln dieser letzteren darf man das Gefäfs nicht mit dem Finger verschliefsen, da eine hierauf erfolgte und wahrscheinlich durch einige losgespülte Hautschuppen bewirkte Reduction mehrmals beobachtet wurde.

3) *Verhalten der chromsauren zu weinsauren Salzen.*

Vermischt man eine Lösung von Kaliumbisulfat oder Bioxalat mit einer solchen von neutralem Kaliumtartrat, so bildet sich bekanntlich neutrales Sulfat oder Oxalat und man erhält einen Niederschlag von Weinstein. Man sollte nun erwarten, dafs auch das gewöhnlich als saures Salz betrachtete rothe Kaliumchromat sich ähnlich verhalte; aber beide Salze zersetzen sich nicht. Bringt man andererseits neutrales Kaliumchromat mit Weinstein zusammen, so macht man die auffallende, theoretisch nicht zu erwartende Beobachtung, dafs beide Salze sich zu neutralem Tartrat und rothem Chromat umsetzen. Wegen dieses Umstandes löst sich gepulverter Weinstein auch in ziemlicher Menge in einer Lösung von neutralem Kaliumchromat auf. Man erkennt den Eintritt der Reaction sogleich an der Aenderung der Farbe, und wenn man mit einer concentrirteren Lösung in der Wärme operirt, so erhält man beim Erkalten Krystalle des weit weniger löslicheren rothen Chromats.

Wir haben hier eine Umsetzung, bei welcher das rothe Chromat völlig die Rolle eines neutralen Salzes einnimmt, und es spricht dieses Verhalten zu Gunsten der von Kekulé, Wurtz und mir für die analog zusammengesetzten Salze aufgestellten Formeln, welche lediglich darauf hinauslaufen, diese Verbindungen als neutrale zu characterisiren. Die saure Reaction mit Lackmus kann hier nicht in Betracht kommen, da bekanntlich auch andere neutrale Verbindungen die Lackmustinctur röthen.

Versetzt man eine Brechweinsteinlösung mit wässerigem neutralem Kaliumchromat, so tritt schon in der Kälte augenblicklich eine blattgrüne Färbung ein; es erfolgt keine Gasentwickelung und selbst beim Erwärmen kein Niederschlag. Die Reaction auf Lackmus läfst kein freies Alkali erkennen. Die grüne Flüssigkeit trocknet zu einer firnifsähnlichen, in regelmäfsige Stücke zerspringenden Masse ein, welche sich leicht und vollständig wieder in Wasser löst. Natronsalze, nicht aber Kali- oder Ammoniaksalze, geben sogleich einen weifsen Niederschlag. — Es scheint hier eine Umsetzung in der Art stattzufinden, dafs das Antimonoxyd durch die Chromsäure zu Antimonsäure oxydirt wird und diese sich mit dem Kali der Chromsäure verbindet, während das entstehende Chromoxyd an die Stelle des Antimonoxyds tritt. Nehmen wir für das Kaliumchromtartrat nach Malaguti die Formel $C_4H_4K(CrO)O_6$ an, so möchte die Gleichung:

$$3\,C_4H_4K(SbO)O_6 + 2\,CrK_2O_4 = 3\,SbKO_3 + C_4H_4K_2O_6 + 2\,C_4H_4K(CrO)O_6$$

den wahrscheinlichsten Ausdruck für die hier statthabende Umsetzung geben.

Bern, im Juni 1861.

Darstellung fester Kohlensäure;

von *A. Loir* und *Ch. Drion**).

Wenn man einen flüssiges (condensirtes) Ammoniak enthaltenden Glaskolben — unter Einschaltung eines Gefäfses,

*) Aus Compt. rend. LII, 749. Das zu den Versuchen angewendete flüssige Ammoniak war dargestellt durch Einleiten von Ammoniakgas in einen Kolben, welcher mit flüssiger schwefliger Säure

welches mit Schwefelsäure getränkte Coaksstücke enthält — mit einer Luftpumpe in Verbindung setzt und diese wirken läfst, so sinkt die Temperatur des verdunstenden flüssigen Ammoniaks rasch; bei etwa — 81° beginnt es zu erstarren, und wenn die Luftpumpe den Druck bis auf etwa 1^{mm} Quecksilberhöhe zu verringern vermag, so sinkt die Temperatur des festen Ammoniaks bis zu — 89°,5. Bei dieser Temperatur wird Kohlensäure unter dem gewöhnlichen Druck flüssig; leitet man trockenes Kohlensäuregas durch eine in das Ammoniak eintauchende U-Röhre, so wird eine gewisse Menge desselben zur Flüssigkeit condensirt, doch nur wenig, da die auf diese Art hervorzubringende Temperatur nur wenige Grade unter der Verflüssigungstemperatur für den gewöhnlichen Druck liegt.

Verstärkt man aber den Druck etwas, so lassen sich in kurzer Zeit erhebliche Mengen fester Kohlensäure darstellen. Nach Loir und Drion verfährt man in folgender Weise. Man bringt etwa 150 CC. flüssiges Ammoniak in ein Glas-

---

umgeben war, deren Verdunstung mittelst der Luftpumpe beschleunigt wurde; so lassen sich nach Loir und Drion leicht 2 Deciliter flüssiges Ammoniak in weniger als 2 Stunden darstellen. — Wir erinnern hier an frühere Mittheilungen von Loir und Drion (Bulletin de la soc. chimique, séance du 22 Juin 1860) über die Verdichtung von Gasen nur durch Temperaturerniedrigung, unter gewöhnlichem Druck. Wird Luft mittelst eines continuirlich wirkenden Blasbalges gleichzeitig durch mehrere Röhren durch etwa 200 Grm. Aether getrieben, so sinkt die Temperatur innerhalb 4 bis 5 Minuten auf — 34° und erhält sich so 15 bis 20 Minuten lang. Bei dieser Temperatur lassen sich erhebliche Mengen Cyan oder schweflige Säure condensiren (die Condensation des Cyans unter gewöhnlichem Druck beginnt bei etwa — 22°; ein schwacher über das flüssige Cyan streichender Luftstrom bewirkt sofortiges Erstarren). Wird Luft durch flüssige schweflige Säure getrieben, so sinkt die Temperatur der letzteren auf — 50°, bei welcher Temperatur sich Chlor und Ammoniak zu Flüssigkeiten verdichten. *D. R.*

gefäfs, dessen Rand mit einer Metallfassung versehen ist, auf welche eine mit zwei Oeffnungen versehene Platte luftdicht pafst. Mittelst der einen Oeffnung wird das Glasgefäfs mit der Luftpumpe in der angegebenen Weise in Verbindung gesetzt; in die andere Oeffnung ist ein unten geschlossenes und bis zu dem Boden des Glasgefäfses herabreichendes Glasrohr befestigt. Die Kohlensäure wird entwickelt durch Erwärmen von vorher getrocknetem zweifach-kohlensaurem Natron in einem kupfernen Kolben, dessen Hals Chlorcalciumstücke enthält und mittelst eines Bleirohrs einerseits mit dem in das flüssige Ammoniak tauchenden Glasrohr, andererseits mit einem kleinen Manometer communicirt. Wenn die Luft aus dem Apparat entfernt und die Temperatur des Ammoniaks bis nahe zum Erstarrungspunkt desselben erniedrigt ist, so erhitzt man den Kolben unter steter Beobachtung des Manometers, so dafs der Druck sich zwischen 3 und 4 Atmosphären hält. Bald bilden sich in dem Glasrohr durchsichtige Krystalle von fester Kohlensäure, deren Menge rasch zunimmt; in etwa $^1/_2$ Stunde ist der ganze in das Ammoniak tauchende Theil des Glasrohrs mit einer dichten Krystallkruste ausgekleidet.

Die so erhaltene feste Kohlensäure bildet eine farblose, wie Eis durchscheinende Masse, welche sich mittelst eines Glasstabs leicht in würfelähnliche, 3 bis 4^{mm} grofse Krystalle zertheilen läfst. Die Krystalle gehen der Luft ausgesetzt langsam in Gas über; sie lassen sich schwer zwischen die Finger nehmen, denen sie wie schlüpfrig leicht entgleiten; fest angefafst verbrennen sie die Haut in empfindlichster Weise. Ein Gemenge der Krystalle mit Aether zeigt eine Temperatur von — 81°.

Die angegebenen Temperaturen wurden mittelst eines Weingeist-Thermometers ermittelt, an welchem als fixe

Punkte 0° in schmelzendem Eis und — 40° in schmelzendem Quecksilber bestimmt waren.

Ueber die Oxydationsproducte des Toluols durch verdünnte Salpetersäure;

von *Rudolph Fittig.*

In einer früheren Notiz *) zeigte ich bereits, dafs das Toluol sich beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure ganz anders verhalte, als die ihm homologen Kohlenwasserstoffe Cumol und Cymol, dafs es sich nämlich nicht, wie diese, unter gleichzeitiger Bildung von Oxalsäure, in eine Säure mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt verwandele. Ich habe seitdem den Versuch mit gröfseren Mengen Toluol wiederholt und veröffentliche einstweilen die bis jetzt gefundenen Resultate.

Das Toluol, welches zu diesen Versuchen angewandt wurde, war aus dem zwischen 100 und 120° siedenden Theil des gereinigten Steinkohlentheeröls abgeschieden. Es wurde dieser Theil so lange der fractionirten Destillation unterworfen, bis ein Kohlenwasserstoff erhalten wurde, der bei jeder erneuerten Destillation vollständig zwischen 108 und 113° überging. Von diesem Destillate wurden Portionen von 50 bis 60 Grm. in einem geräumigen Kolben, der mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlapparates verbunden war, mit einem Gemisch von einem Theil käuflicher concen-

*) Diese Annalen CXVII, 192.

trirter Salpetersäure und zwei Theilen Wasser so lange gekocht, bis keine Entwickelung rother Dämpfe mehr stattfand. Die Oxydation geht nur langsam vor sich, aber schon nach eintägigem Kochen schied sich in der Regel beim Erkalten eine weifse krystallinische Säure aus; nach 4 bis 5 Tagen war der Procefs gewöhnlich als beendigt zu betrachten. Es wurde dann zunächst das noch unzersetzt gebliebene oder theilweise in Nitrotoluol übergeführte Oel, welches grofse Mengen der Säure gelöst enthielt, mit etwa dem vierten Theil der Flüssigkeit abdestillirt und die nach dem Erkalten des Rückstandes sich abscheidende weifse Krystallmasse abfiltrirt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Es zeigte sich bald, dafs diefs rohe Oxydationsproduct ein Gemenge mehrerer Säuren von verschiedener Löslichkeit in Wasser war. Die Trennung derselben von einander ist mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden, weil sie in ihrem Verhalten eine aufserordentliche Aehnlichkeit mit einander zeigen. Ich versuchte verschiedene Methoden der Trennung, unter denen mir die folgende als die beste erschien.

Um zunächst von dem am schwierigsten löslichen Theil annähernd zu trennen, wurde das trockene Gemenge so lange mit kleineren Mengen Wasser ausgekocht, bis etwa drei Viertel der Masse ausgezogen waren. Der schwerlösliche Rückstand wurde einstweilen bei Seite gesetzt. Die aus den vereinigten wässerigen Lösungen beim Erkalten sich absetzende Säure war unzersetzt flüchtig und wurde defshalb nach dem Trocknen aus einer kleinen Retorte destillirt. Sie schmolz beim Erhitzen und ging bei höherer Temperatur als ein fast farbloses Oel über, welches sehr rasch in der Vorlage oder im Retortenhalse zu einer steinharten, scheinbar unkrystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde mit Wasser übergossen und mit Marmor bis zum Aufhören der sauren

Reaction gekocht. Aus der bis zur beginnenden Krystallisation eingedampften Lösung setzten sich beim Erkalten schwach gelb gefärbte, nadelförmige Krystalle ab, die hauptsächlich aus einem Calciumsalz von der Zusammensetzung $C_7H_5CaO_3$ bestanden, welches aber noch sowohl mit einem schwerer, als auch mit einem leichter löslichen Salze verunreinigt war. Als Kriterium für die Reinheit desselben wurde ein constanter Schmelzpunkt der aus einer Probe mit Salzsäure abgeschiedenen, aus Wasser umkrystallisirten und getrockneten Säure genommen. Es zeigte sich nämlich, dafs die im Aeufseren so ähnlichen Säuren in ihrem Schmelzpunkte so sehr von einander differirten, dafs selbst noch geringe Verunreinigungen daran erkannt werden konnten, dafs eine nicht zu geringe Probe dann nie in ihrer ganzen Masse bei derselben Temperatur schmolz, sondern in der geschmolzenen Masse noch feste Theile suspendirt blieben. Beim Umkrystallisiren des Calciumsalzes wurden defshalb bald die zuerst sich abscheidenden Krystalle, bald die letzte Mutterlauge entfernt. Nur auf diese umständliche und zeitraubende Weise gelang es endlich nach 15- bis 20maliger Umkrystallisation, ein in kleinen farblosen Nadeln krystallisirtes reines Salz zu erhalten.

Die aus diesem Salze mit Salzsäure abgeschiedene und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigte Säure hat die durch die Formel $C_7H_6O_3$ ausgedrückte Zusammensetzung :

0,1972 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Säure gaben 0,4407 Grm. Kohlensäure = 0,12019 Grm. C und 0,0824 Grm. Wasser = 0,09155 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	60,87	60,94
H_6	6	4,35	4,64
O_3	48	34,78	—
	138	100,00.	

Ich nenne diese Säure Oxytolsäure. Sie ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, viel leichter in heifsem und in Alkohol. Aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung scheidet sie sich, wenn sie absolut rein ist, in kleinen aber deutlichen farblosen glänzenden Nadeln ab. Ganz geringe Verunreinigungen mit der schwerer löslichen Säure aber reichen hin, ihr ein unkrystallinisches, flockiges Ansehen zu geben. Sie schmilzt ohne vorher weich zu werden genau bei 180° und erstarrt bei 177° wieder vollständig. Ist sie verunreinigt mit der schwerer löslichen Säure, so lassen sich in der bei 180° geschmolzenen Säure noch ungeschmolzene Theilchen wahrnehmen; bei einer Verunreinigung mit der leichter löslichen Säure wird sie schon unter 180° teigig. Schon bei einer Temperatur, die den Schmelzpunkt nicht erreicht, sublimirt sie; bei höherer Temperatur läfst sie sich unzersetzt destilliren, ohne einen kohligen Rückstand zu hinterlassen. Auch mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich. Die trockene Säure ist geruchlos, aber ihr Dampf und auch die kochende wässerige Lösung besitzen einen der Benzoësäure ähnlichen, zum Husten reizenden Geruch.

Das *Kaliumsalz* der Oxytolsäure, durch Fällen des Calciumsalzes mit kohlensaurem Kalium, Eindampfen und Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol erhalten, bildet sehr kleine, stark glänzende farblose Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich, in kaltem absolutem Alkohol fast unlöslich und auch in siedendem nur schwierig löslich sind.

0,2608 Grm. verloren nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 130° Nichts am Gewicht und gaben 0,1302 Grm. schwefels. Kalium = 0,05853 Ka.

	Berechnet		Gefunden
	$C_7H_5KaO_3$		
Ka	39,2	22,25	22,44.

Das *Natriumsalz* ist in Wasser aufserordentlich leicht löslich. Aus der ganz concentrirten Lösung scheidet es sich

in kleinen Krystallen ab, die wegen ihrer sehr grofsen Löslichkeit durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnten. Durch kalten absoluten Alkohol wird es aus der concentrirten wässerigen Lösung als eine weifse, sehr voluminöse Gallerte gefällt. In kochendem absolutem Alkohol ist es in ziemlicher Menge löslich, aber die gesättigte alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten keine Krystalle ab, sondern gesteht vollständig zu einer gelatinösen Masse.

Das *Calciumsalz* bildet kleine farblose Nadeln, die in heifsem Wasser viel leichter als in kaltem löslich sind; auch in Weingeist löst es sich. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $C_7H_5CaO_3 + 1^1/_2H_2O$.

0,620 Grm. verloren beim Erhitzen auf 130° 0,091 Grm. Wasser.

0,2892 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1242 Grm. schwefels. Calcium = 0,03653 Ca.

	Berechnet		Gefunden
	$C_7H_5CaO_3 + 1^1/_2H_2O$		
H_2O	—	14,67	14,68
	$C_7H_5CaO_3$		
Ca	20	12,74	12,63.

Das *Baryumsalz*, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryum dargestellt, krystallisirt ebenfalls in Nadeln, die in heifsem Wasser löslicher, als in kaltem sind. Es verliert sein Krystallwasser wahrscheinlich schon bei längerem Stehen über Schwefelsäure vollständig. Nach etwa achttägigem Stehen über Schwefelsäure verlor das Salz beim Erhitzen auf 140° nur 3,6 pC. an Gewicht, während $^1/_2H_2O$ schon 4,2 pC. verlangt.

I. 0,369 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,211 Grm. schwefels. Baryum = 0,12406 Grm. Ba.

II. 0,310 Grm. gaben 0,1785 Grm. schwefels. Baryum = 0,10495 Grm. Ba.

	Berechnet		Gefunden	
	$C_7H_5BaO_3$		I.	II.
Ba	68,5	33,33	33,62	33,85.

Das *Silbersalz* erhält man durch Fällen des Ammonium- oder Calciumsalzes mit salpetersaurem Silber als einen weifsen voluminösen Niederschlag. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem löst es sich leichter und krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung in kleinen farblosen, stark glänzenden Nadeln, die sich am Licht nur langsam gelb färben.

I. 0,3868 Grm. gaben nach dem Trocknen bei 100° 0,4842 Grm. Kohlensäure = 0,132055 Grm. C und 0,070 Grm. Wasser = 0,007778 Grm. H.

II. 0,194 Grm. gaben 0,0848 Grm. Ag.

III. 0,2725 Grm. gaben 0,119 Grm. Ag.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_7	84	34,29	34,14	—	—
H_5	5	2,04	2,01	—	—
Ag	108	44,08	—	43,71	43,67
O_3	48	19,59	—	—	—
	245	100,00.			

Die Lösung des oxytolsauren Ammoniums wurde nicht gefällt durch Lösungen der alkalischen Erden, durch Chromalaun, schwefelsaures Zink, schwefelsaures Mangan, Chlornickel, Chlorkobalt, Quecksilberchlorid, salpetersaures Cadmium und Brechweinstein. Eisenvitriol gab einen weifsen flockigen, Eisenchlorid einen röthlich-weifsen Niederschlag, Kupfervitriol erzeugte besonders beim Kochen einen bläulichweifsen Niederschlag, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löste; essigsaures Blei bewirkte einen weifsen, in der Hitze löslichen Niederschlag; eine Alaunlösung gab eine weifse und Uranchlorid eine gelblich-weifse Fällung.

Aus der Zusammensetzung der oxytolsauren Salze ergiebt sich, dafs die Säure eine einbasische ist. Die wässerigen Lösungen der Salze reagiren vollständig neutral. Vielleicht zeigt sie aber dasselbe merkwürdige Verhalten wie die Salicylsäure, dafs sie nämlich zweiatomig, aber einbasisch ist.

Es fehlte mir leider an reinem Material, um Versuche in dieser Hinsicht anzustellen.

Die Oxytolsäure hat, wie die obigen Analysen zeigen, dieselbe Zusammensetzung wie die Salicylsäure und die Oxybenzoësäure. Von beiden Säuren unterscheidet sie sich durch ihre Eigenschaften aber so wesentlich, dafs an eine Identität nicht zu denken ist. Gröfsere Aehnlichkeit zeigt sie mit der Säure, die Laurent*) bei der Behandlung des Oeles aus bituminösen Schiefern und des zwischen 130 und 160° siedenden Steinkohlentheeröls in geringer Menge erhielt und mit dem Namen „Ampelinsäure" bezeichnete, aber auch von dieser weicht sie in mehrfacher Hinsicht wesentlich ab. Die Ampelinsäure schmolz erst über 260° und ihr Nickelsalz war unlöslich, während das Ammoniaksalz der Oxytolsäure mit Nickelsalzen keinen Niederschlag giebt. Da Laurent's Säure aus demselben, freilich höher siedendem Material auf dieselbe Weise wie die Oxytolsäure erhalten wurde, so wäre man freilich versucht, sie für eine unreine Oxytolsäure zu halten, wenn dagegen nicht der um mehr als 80° höher gefundene Schmelzpunkt spräche. Die Ampelinsäure ist aber viel zu unvollständig untersucht, als dafs wir ihre Existenz als bewiesen betrachten könnten; denn bei der einzigen Analyse, welche Laurent ausführte, differirt der gefundene Kohlenstoffgehalt um beinahe ein ganzes Procent von dem berechneten, und von ihren Salzen wurde keines näher untersucht und analysirt. Es scheint, dafs sie ein Gemenge einer stickstofffreien mit einer nitrirten Säure war. Darauf deutet wenigstens eine Bemerkung in Laurent's Abhandlung, dafs die Säure beim Verbrennen einen Geruch entwickelte, der demjenigen sehr ähnlich war, welchen nitrirte Substanzen unter denselben Umständen geben. — Die Zersetzungsproducte der Oxytolsäure

*) Ann. chim. phys. LXIV, 325.

konnte ich noch nicht näher untersuchen, da ich, wegen der so aufserordentlich schwierigen Trennung von den anderen gleichzeitig sich bildenden Säuren, selbst aus gröfseren Mengen des unreinen Säuregemisches nach monatelangem Arbeiten nur geringe Mengen des absolut reinen Calciumsalzes erhielt. Es scheint indefs, dafs die Oxytolsäure sich dadurch ganz wesentlich von den isomeren Säuren unterscheidet, dafs bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes mit überschüssigem Kalk keine Carbolsäure gebildet wird. Bei einem Versuche, der freilich nur mit einer geringen Quantität ausgeführt werden konnte, wurde ein braunes Oel erhalten, welches durchaus nicht den characteristischen Geruch der Carbolsäure zeigte.

Beim Eindampfen der Mutterlaugen, aus welchen sich das oxytolsaure Calcium ausgeschieden hatte, wurde ein anderes Calciumsalz erhalten, welches nach vielmaligem Umkrystallisiren, wobei immer die zuerst sich ausscheidenden schwerer löslichen Krystalle entfernt wurden, grofse concentrisch vereinigte Nadeln bildete, die sich schon äufserlich von den viel kleineren Krystallen des oxytolsauren Calciums wesentlich unterschieden. Die Analyse ergab für dieses Salz die Zusammensetzung $C_7H_5CaO_2 + 1^1/_2 H_2O$.

I. 0,391 Grm. verloren bei 130° 0,062 Grm. Wasser.

II. 0,263 Grm. verloren bei 130° 0,0412 Grm. Wasser.

I. 0,2218 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,107 Grm. schwefels. Calcium = 0,031471 Grm. Ca.

II. 0,329 Grm. gaben 0,1542 Grm. schwefels. Calcium = 0,045353 Grm. Ca.

Berechnet			Gefunden	
$C_7H_5CaO_2 + 1^1/_2H_2O$			I.	II.
H_2O	—	16,07	15,86	15,67.
$C_7H_5CaO_2$				
Ca	20	14,18	14,19	13,79.

Die Lösung dieses Salzes gab mit salpetersaurem Silber einen weifsen voluminösen Niederschlag, der aus siedendem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirte.

I. 0,2188 Grm. des getrockneten krystallisirten Salzes gaben 0,292 Grm. Kohlensäure = 0,079636 Grm. C und 0,0485 Grm. Wasser = 0,0053889 Grm. H.

II. 0,3296 Grm. gaben 0,1554 Grm. Ag.

		Berechnet	Gefunden
C_7	84	36,68	36,40
H_5	5	2,18	2,46
Ag	108	47,16	47,15
O_2	32	13,98	—
	229	100,00.	

Die aus diesen Salzen abgeschiedene Säure ergab bei der Analyse Zahlen, die für die Formel $C_7H_6O_2$ paſsten. Sie hatte also die Zusammensetzung der Benzoësäure und sie schmolz auch, wie diese, genau bei 120°, aber im Aeuſseren zeigte sie eine so groſse Verschiedenheit von der Benzoësäure, daſs Niemand, der sie sah, sie für Benzoësäure hielt. Aus der siedend gesättigten wässerigen Lösung schied sie sich beim Erkalten in vollständig unkrystallinischen Flocken ab, und selbst beim langsamen Erkalten der sehr verdünnten Lösung wurden nur mikroscopische Krystallnadeln erhalten. Sie glich im Aeuſseren so sehr der von Kolbe und Lautemann *) beschriebenen Salylsäure, daſs ich sie anfänglich für identisch mit dieser hielt. Der Umstand indeſs, daſs bei mehreren Analysen der Kohlenstoffgehalt constant etwas zu niedrig gefunden wurde, und daſs sowohl das Baryumsalz wie das Calciumsalz nicht, wie die salylsauren Salze, in Warzen, sondern wie die benzoësauren in gut ausgebildeten Nadeln krystallisirten, führte mich zu der Vermuthung, daſs die Säure doch Benzoësäure und das so völlig verschiedene Aussehen nur durch eine geringe Verunreinigung mit einer anderen Säure bedingt sein könnte. Ich krystallisirte deſshalb die unkrystallinische flockige Säure aus siedendem Wasser mit

*) Diese Annalen CXV, 187.

der Vorsicht um, dafs ein geringer Theil ungelöst blieb, und in der That setzten sich jetzt beim Erkalten der Lösung grofse Krystalle ab, die ganz das Aussehen der Benzoësäure hatten und deren Zusammensetzung bei der Analyse keine Differenz mehr von der der Benzoësäure zeigte.

0,2054 Grm. gaben 0,5174 Grm. Kohlensäure = 0,14111 Grm. C und 0,0935 Grm. Wasser = 0,01039 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	68,85	68,70
H_6	6	4,92	5,06
O_2	32	26,23	—
	122	100,00.	

Ich habe mich auch direct überzeugt, dafs geringe Verunreinigungen im Stande sein können, das Krystallisationsvermögen, wodurch die Benzoësäure so ausgezeichnet ist, sehr zu vermindern. Als ich vollständig reine gut krystallisirte Benzoësäure mit einer sehr geringen Menge der unreinen schwerer löslichen Säure zusammen auflöste, schied sie sich beim Erkalten der Lösung ebenfalls in ganz kleinen Krystallen ab. Ich erwähne dieses eigenthümlichen Verhaltens hauptsächlich, weil dadurch sehr leicht eine Täuschung und eine Verwechselung der Benzoësäure mit Kolbe und Lautemann's Salylsäure möglich ist. So glauben Warren de la Rue und Hugo Müller*), die vor Kurzem unreines Steinkohlentheeröl, welches hauptsächlich Toluol, Xylol und Cumol enthielt, mit verdünnter Salpetersäure behandelten, unter den entstandenen Säuren Salylsäure gefunden zu haben. Nach den obigen Versuchen ist es aber sehr wahrscheinlich, dafs diese Säure nur eine etwas verunreinigte Benzoësäure war, die durch Oxydation des Toluols oder auch des Cumols gebildet wurde.

Die gleichzeitige Bildung von Oxytolsäure und Benzoësäure liefs es mir als möglich erscheinen, dafs die Benzoë-

*) Quart. Journ. of the chem. society, April 1861, p. 54.

säure das primäre Oxydationsproduct des Toluols sei und dafs die Oxytolsäure sich erst aus dieser bei fortgesetzter Einwirkung der verdünnten Salpetersäure unter Aufnahme von einem Atom Sauerstoff bilde. Ein directer Versuch bestätigte diese Vermuthung aber nicht. Reine Benzoësäure 6 Tage lang mit einem Gemisch von einem Theil concentrirter Salpetersäure und zwei Theilen Wasser gekocht, enthielt nachher nicht die geringsten Spuren einer anderen Säure. Das nach dem Neutralisiren mit Marmor sich zuerst abscheidende Calciumsalz gab nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei der Analyse Zahlen, die vollständig mit denen des benzoësauren Calciums übereinstimmten.

Es folgt hieraus, dafs die Oxytolsäure und die Benzoësäure sich gleichzeitig neben einander bilden müssen. Wahrscheinlich hängt es von der Concentration der Salpetersäure ab, welche von beiden Säuren vorzugsweise gebildet wird. Ich beobachtete wenigstens einige Male, wenn ich eine etwas concentrirtere Säure anwandte, dafs weit geringere Mengen von Benzoësäure entstanden. Es tritt dann aber der Uebelstand ein, dafs gleichzeitig gröfsere Mengen nitrirter Säuren entstehen, von denen die Oxytolsäure noch schwieriger zu trennen ist.

Bei der Reinigung des rohen Säuregemisches durch Umkrystallisiren liefs ich, wie oben erwähnt wurde, den schwerer löslichen Theil zurück. Ich reinigte diesen wie den mit Wasser ausgezogenen Theil durch Umkrystallisiren aus vielem heifsem Wasser und nachherige Destillation der getrockneten Säure. Alle Bemühungen aber, durch Darstellung und Umkrystallisiren des Calciumsalzes eine reine Säure mit constantem Schmelzpunkt zu erhalten, waren vergeblich. Ich stellte defshalb das Silbersalz dar, kochte dieses wiederholt mit siedendem Wasser aus und liefs einen unlöslichen Rückstand unberücksichtigt. Aus der wässerigen Lösung schieden

sich lange farblose Nadeln eines Silbersalzes aus, die äufserlich keine Verschiedenheit untereinander zeigten. Nach abermaligem Umkrystallisiren wurde dieses Salz mit Salzsäure zersetzt und die so gereinigte Säure wieder zur Darstellung des Calciumsalzes benutzt. Um mich von der Reinheit dieses Salzes zu überzeugen, schied ich es durch abwechselndes Verdampfen und Krystallisiren in vier Krystallisationen ab und analysirte jede derselben nach dem Trocknen bei 130°. Sie gaben

11,87, 11,92, 11,84, 11,97 pC. Ca.

Zwei derselben, bei denen auch das Krystallwasser bestimmt wurde, gaben 13,09 und 13,14 pC. Wasser. Die aus diesem Salze dargestellte Säure ergab 54,27 pC. Kohlenstoff und 3,72 pC. Wasserstoff. Es passen diese Zahlen für eine Formel $C_7H_6O_4$, die 54,55 pC. Kohlenstoff und 3,90 pC. Wasserstoff verlangt; auch die Analysen des Calciumsalzes stimmen nahezu mit der Formel $C_7H_5CaO_4 + 1^1/_2H_2O$ überein, die 13,5 pC. Krystallwasser und wasserfrei 11,56 pC. Calcium verlangt. Aber die Säure zeigte keinen constanten Schmelzpunkt, sie wurde bei 210° teigig und war erst bei 220° vollständig geschmolzen, und bei einer Prüfung nach Dumas' Methode wurde darin noch ein Gehalt an Stickstoff gefunden, der freilich viel zu gering war, um ihn als wesentlichen Bestandtheil der Säure betrachten zu können, aber doch zu bedeutend, als dafs die Verunreinigung mit einer nitrirten Säure bei der Analyse ohne Einflufs hätte sein können.

Es fehlte mir an Material, um die unerquicklichen Reinigungsversuche mit diesem schwerer löslichen Theil, die mich bereits ein ganzes Vierteljahr fast ausschliefslich beschäftigt hatten, fortsetzen zu können. Ich glaube indefs nicht, dafs darin eine dritte stickstofffreie Säure enthalten ist, sondern dafs er aus Oxytolsäure besteht, die mit einer nitrirten Säure verunreinigt ist, von der sie auf dem eingeschlagenen Wege nicht zu trennen ist.

Ich beabsichtige die Oxytolsäure einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, und werde dann nochmals versuchen, auch über diesen schwerer löslichen Theil der rohen Säure bestimmten Aufschlufs zu erhalten.

Schliefslich will ich noch erwähnen, dafs das Benzol ein ganz anderes Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure zeigt. Durch Krystallisation gereinigtes Benzol wurde durch sechstägiges Kochen mit einer Säure von derselben Verdünnung, wie diejenige, welche bei der Oxydation des Toluols angewandt wurde, durchaus nicht verändert und es wurde keine Spur einer krystallinischen Säure erhalten. Bei der Einwirkung kräftigerer Oxydationsmittel, z. B. der Chromsäure, zeigt es aber, wie Church*) vor Kurzem nachgewiesen hat, insofern ein dem Toluol ähnliches Verhalten, als es in eine der Benzoësäure homologe Säure $C_6H_4O_2$ übergeht. Vielleicht gelingt es auf diesem Wege, durch eine raschere und heftigere Einwirkung der Chromsäure daraus auch eine der Oxytolsäure homologe Säure zu erhalten.

Laboratorium in Göttingen, Juli 1861.

Ueber die Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerinsäure;

von *F. Beilstein*,
Privatdocent in Göttingen.

Die Formeln der Propion-, Milch- und Glycerinsäure erlauben, diese drei Säuren in eine einfache Reihe zu bringen:

$C^3H^6O^2$ Propionsäure
$C^3H^6O^3$ Milchsäure
$C^3H^6O^4$ Glycerinsäure.

*) Quarterly Journ. of the chem. society, April 1861.

Bei gleichbleibendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nimmt der Sauerstoffgehalt um je ein Atom zu, und damit steigt auch die Atomigkeit dieser Säuren, so dafs aus der einatomigen Propionsäure die dreiatomige Glycerinsäure entsteht. Dieser Zusammenhang ist für die Propion- und Milchsäure durch die Versuche Ulrich's*) aufser allen Zweifel gesetzt, für den Zusammenhang der Glycerin- und Milchsäure spricht aber bis jetzt nur die Bildung der Milchsäure beim Schmelzen der Glycerinsäure mit Kali**) und die Entstehung der Glycerinsäure aus dem dreisäurigen Alkohol Glycerin, nach demselben Muster, wie die der Milchsäure aus dem zweiatomigen Propylglycol.

Ich habe zunächst versucht, die Milchsäure in Glycerinsäure nach ähnlichen Methoden überzuführen, wie die Milchsäure aus der Propionsäure entsteht. Ich suchte eine Brommilchsäure darzustellen, um daraus durch Behandeln mit Alkalien Glycerinsäure zu erzeugen. Die Versuche haben aber nicht zu dem gewünschten Resultate geführt. Brom ist in der Kälte ohne Wirkung auf syrupdicke Milchsäure; erhitzt man aber die Mischung im zugeschmolzenen Rohr bei 100°, so ist schon nach einigen Stunden alles Brom verschwunden. Beim Oeffnen des Rohrs macht sich nun eine beträchtliche Spannung kund, während der Rückstand undurchsichtig braun geworden ist. Verdünnte Milchsäure wird ebenfalls sehr leicht durch Brom zersetzt. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht Kohlensäure, woraus folgt, dafs die Milchsäure durch die Einwirkung des Broms total zerstört ist. Milchsaures Zinkoxyd oder milchsaures Zinnoxydul werden durch Erhitzen mit Brom ebenfalls total zerstört. Es scheint also, als ob Brom auf Milchsäure und ihre Salze ähnlich wie Chlor ein-

*) Diese Annalen CIX, 268.

**) Daselbst CIX, 227.

wirkt. Eine inzwischen erfolgte vorläufige Anzeige von Otto*) hat mich endlich von der Fortsetzung dieser Untersuchung ganz abgehalten. Otto hat nämlich versucht, das zweifach-gechlorte Cyanäthyl in Bichlorpropionsäure überzuführen, welche bei der Behandlung mit Alkalien in Chlormilchsäure und endlich in Glycerinsäure übergehen müfste.

Andererseits ist es Lautemann gelungen**), durch eine einfache Reaction die Milchsäure in Propionsäure überzuführen. Es gelang ihm dieses vermittelst des Jodwasserstoffs, eines Reagenzes, welches inzwischen schon zu den interessantesten Entdeckungen geführt hat. Bei der Einfachheit und Sauberkeit, mit welcher hier die Reactionen verlaufen, verspricht dieses Reagenz zu einem nicht weniger mächtigen Hülfsmittel für die organische Chemie zu werden, als wie z. B. das Phosphorsuperchlorid.

Ich habe nun Jodphosphor auf Glycerinsäure einwirken lassen, in der Hoffnung, daraus Milch- oder Propionsäure zu erhalten; wider Erwarten verlief die Reaction aber ganz anders, und statt der oben genannten Säuren erhielt ich einen Körper von der Zusammensetzung der Jodpropionsäure. Ehe ich aber zur Beschreibung der Reaction übergehe, will ich ein Paar Worte über die Darstellung der Glycerinsäure anführen.

Darstellung der Glycerinsäure. — Es liegen darüber die Angaben von Sokoloff***) und Debus†) vor. Ich habe der Methode des Letzteren den Vorzug gegeben; sie führt zwar nicht so schnell zum Ziele, wie die Sokoloff's, schien mir aber eine gröfsere Ausbeute zu liefern. Debus schreibt vor, nach beendigter Einwirkung der Salpetersäure auf Glycerin

*) Diese Annalen CXVI, 195.

**) Daselbst CXIII, 217.

***) Daselbst CVI, 97.

†) Daselbst CVI, 80.

die Flüssigkeit in kleinen Portionen auf dem Wasserbade einzudampfen; ich konnte aber keinen Unterschied bemerken, wenn ich die Flüssigkeit auf einmal in einer flachen Schale abdampfte. Ich bin defshalb bei diesem einfacheren Verfahren stehen geblieben. Um die freie Glycerinsäure zu erhalten, mufs das Kalksalz mit der gerade hinreichenden Menge Oxalsäure zerlegt werden. Dieses Verfahren ist aufserordentlich umständlich und mühsam, und da ich später wiederholt in die Lage kam, reine Glycerinsäure haben zu müssen, sah ich mich nach einer bequemeren Darstellungsweise derselben um. Es gelang mir dieses sehr leicht vermittelst des Bleisalzes, das schon Debus in seiner Abhandlung anführt*), welches, wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser, sich ganz besonders zur Darstellung einer reinen Säure eignet. Der eingedampfte Rückstand der Einwirkung der Salpetersäure auf Glycerin wird in viel Wasser gelöst und mit kohlensaurem Blei oder mit Bleioxyd neutralisirt. Gegen das Ende der Operation unterstützt man die Einwirkung durch Erwärmen, kocht dann auf, filtrirt kochendheifs und erhält durch Abdampfen und Erkaltenlassen rohes glycerinsaures Blei, welches nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren völlig rein ist. Das Salz setzt sich aufserordentlich fest an die Wandungen der Schale an; durch Erwärmen derselben lassen sich aber die Krusten leicht ablösen. Dieses Salz mit Schwefelwasserstoff zersetzt hinterläfst beim Abdampfen im Wasserbade eine fast weifse Glycerinsäure, die mit Jodphosphor zersetzt gleich eine fast weifse Jodpropionsäure liefert. Sättigt man die rohe Glycerinsäure mit kohlensaurem Blei, so bleibt die Flüssigkeit auch beim völligen Neutralisiren noch schwach sauer, obgleich das reine glycerinsaure Blei neutral reagirt. Wendet man aber Bleiglätte an, welche sich sehr leicht in der Glycerin-

*) A. a. O. S. 92.

säure löst, so mufs man sich hüten, den Neutralisationspunkt zu überschreiten. Das glycerinsaure Blei löst nämlich Bleioxyd auf, und dann reagiren die Lösungen alkalisch. Dergleichen basische Lösungen werden aber schon durch Kohlensäure gefällt. Das Eindampfen der Glycerinsäure auf dem Wasserbade mufs auch nicht unnöthig lang fortgesetzt werden, denn sie färbt sich dabei dunkler.

Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerinsäure. — Vermischt man Glycerinsäure*), die mit wenig Wasser versetzt ist, mit ihrem doppelten Gewichte an Jodphosphor, so tritt nach einiger Zeit beim Erwärmen eine äufserst heftige Reaction ein, welche man zweckmäfsig durch Eintauchen des Gefäfses in kaltes Wasser mäfsigt. Es entweicht Jodwasserstoff, und leitet man die sich entwickelnden Dämpfe in Wasser, so wird HJ absorbirt, während noch weifse knoblauchartig riechende Dämpfe entweichen, die sich nicht an der Luft entzünden. Die anfangs flüssige Masse im Kolben erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die, wenn die angewandte Glycerinsäure weifs war, auch fast weifs ist, im entgegengesetzten Falle aber mehr oder weniger dunkel gefärbt ist. Es hat sich während der Reaction keine Spur freies Jod abgeschieden. Man löst den Rückstand in siedendem Wasser und erhält beim Erkalten Jodpropionsäure, die durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus wenig siedendem Wasser völlig rein ist. So dargestellt bildet der Körper eine blendend weifse krystallinische Masse von ausgezeichnetem

---

*) Die meiste hier verbrauchte Glycerinsäure war aus dem Kalksalz dargestellt. 0,514 Grm. der über SO^3 getrockneten Krystalle verloren bei 135° getrocknet langsam 0,071 Grm. HO und hinterliefsen 0,181 $CaOCO^2$. Glycerinsaurer Kalk enthält

	berechnet	gefunden
HO	12,6	13,8
Ca	14,0	14,1

Perlmutterglanze. Ich nenne ihn *Jodpropionsäure*, wie sich dieses aus seiner Zusammensetzung ergiebt. Die Substanz war behufs der Analyse über Schwefelsäure getrocknet worden:

1) 0,2605 Grm. gaben 0,173 CO^2 und 0,061 HO
2) 0,2095 Grm. gaben 0,135 CO^2 und 0,0455 HO
3) 0,434 Grm. mit Kalk geglüht gaben 0,517 AgJ
4) 0,230 Grm. mit Barytwasser gekocht gaben 0,271 AgJ.

Ich benutzte hierbei die Leichtigkeit, mit welcher die Jodpropionsäure durch Alkalien zerlegt wird. Die abgewogene Menge Säure wurde mit Barytwasser im Ueberschufs versetzt, eine halbe Stunde gekocht, dann mit Salpetersäure angesäuert und nach dem Erkalten mit salpetersaurem Silber versetzt, die Flüssigkeit durch heftiges Umrühren geklärt und das Jodsilber abfiltrirt.

5) 0,1538 Grm. gaben ebenso behandelt 0,1815 AgJ.
6) 0,523 Grm. mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Natron übergossen, einige Zeit im Wasserbade erwärmt, gaben 0,6117 AgJ und 0,0013 Ag.

	Berechnet		Gefunden					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
C^3	36	18,0	18,1	17,6	—	—	—	—
H^5	5	2,5	2,6	2,4	—	—	—	—
J	127	63,5	—	—	64,4	63,7	63,8	63,5
O^3	32	16,0	—	—	—	—	—	—
	200	100,0						

Die Jodpropionsäure löst sich leicht in heifsem Wasser, ist in kaltem aber nur sehr wenig löslich; die heifs gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse. War die Lösung sehr gesättigt, so erhält man stark perlmutterglänzende Schuppen; war die Lösung aber nur schwach gesättigt, so erhält man beim Abkühlen grofse, stark glasglänzende Krystallblätter. Die Mutterlaugen der Jodpropionsäure über Schwefelsäure langsam verdunstet hinterlassen grofse, scharf ausgebildete Krystalle, welche dem klinorhombischen Systeme anzugehören scheinen.

Die Jodpropionsäure löst sich aufserordentlich leicht in Alkohol und in Aether. Sie reagirt stark sauer und

zersetzt kohlensaure Salze unter Brausen. Ihre Lösung in Wasser kann ohne Zersetzung gekocht werden, ihre Salze werden aber dabei mit Leichtigkeit zersetzt. Dieses Verhalten erlaubte, die Jodpropionsäure auf eine einfache Art zu analysiren. Sie schmilzt bei etwa 82°; ist sie aber nicht ganz weifs, oder hat sie sich beim Einschmelzen ins Haarröhrchen. etwas gelb gefärbt, so zeigt sie einen niedrigeren Schmelzpunkt

Eine wässerige Lösung der Jodpropionsäure wird in der Kälte fast augenblicklich durch Silberlösung gefällt; es scheidet sich gelbes Jodsilber aus. Wegen dieser geringen Beständigkeit der jodpropionsauren Salze habe ich mich mit der Untersuchung derselben nicht weiter beschäftigt. Man kann aber sehr leicht einen Aether der Jodpropionsäure darstellen. Man braucht nur die Lösung der Jodpropionsäure in Alkohol mit Salzsäuregas zu sättigen, so wird schon nach kurzem Digeriren durch Wasser ein öliger Körper abgeschieden, den man durch Schütteln mit kohlensaurem Natron und Quecksilber leicht rein erhalten kann. Er stellt so eine farblose Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist, sich nicht darin löst, aber leicht von Alkohol aufgenommen wird und einen starken aromatischen Geruch besitzt. Der Körper scheint ohne Zersetzung flüchtig zu sein.

Was die Entstehung der Jodpropionsäure aus der Glycerinsäure betrifft, so läfst sich vielleicht folgende Gleichung dafür aufstellen :

$$C^3H^6O^4 + PJ^3 = C^3H^5JO^3 + HJ + PO^3$$

und die Gruppe PO^3, welche die Elemente der wasserfreien phosphorigen und Phosphorsäure enthielte, zerfiele unter Wasseraufnahme in diese beiden Säuren :

$$2\,PO^3 + 3\,H^2O = PH^3O^3 + PH^3O^4.$$

Die Mutterlaugen von der Jodpropionsäure enthalten nun wirklich auch Phosphorsäure. Von der Gegenwart der phosphorigen Säure habe ich mich aber noch nicht überzeugen

können. Bei der Heftigkeit der Reaction, welche die Bildung der Jodpropionsäure begleitet, wird sie wahrscheinlich in Phosphorsäure und in nicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas zerfallen sein :

$$4\,PH^3\Theta^3 = 3\,PH^3\Theta^4 + PH^3.$$

Damit wäre auch das Auftreten der weifsen Dämpfe bei der Bildung der Jodpropionsäure erklärt. Man kann aber auch die Entstehung der Jodpropionsäure als analog der Bildung des Jodallyls aus Glycerin betrachten :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\Theta^3 \text{ bildet } \left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5}\\ \mathrm{J}\end{matrix}\right\}$$

und

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^3O}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\Theta^3 \text{ bildet } \left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^3O}\\ \mathrm{J}\end{matrix}\right\} + H^2\Theta;$$

denn $C^3H^5J\Theta^2$ ist $= C^3H^3J\Theta + H^2\Theta$.

Der Unterschied würde also nur darin bestehen, dafs im letzteren Falle ein Molecül Wasser mit der Jodverbindung vereinigt bliebe.

Nach der ersten Gleichung müfsten auf 1 Theil Glycerinsäure 2,7 Theile PJ^2 einwirken, ein Verhältnifs, dem man sich durch den Versuch sehr nähert, da man zwar nur das Doppelte an PJ^2 angewendet hat, aber die Glycerinsäure in dem Zustande wog, in welchem man sie durch Verdampfen der wässerigen Lösung im Wasserbade erhält und die also wohl nicht ganz wasserfrei ist. Versucht man auf 1 Theil Glycerinsäure nur 1 Theil PJ^2 anzuwenden, so erhält man eine schwarze krystallinische Masse; das Gleiche findet statt, wenn man das Anderthalbfache an PJ^2 zusetzt; erst wenn die zugesetzte Menge PJ^2 das Doppelte beträgt, wird der Rückstand von der Einwirkung völlig weifs. Die Gegenwart des Wassers befördert die Reaction in hohem Grade; es ist gut, der Glycerinsäure mindestens das Doppelte an Wasser zuzusetzen, welches nöthig wäre, um den Jodphosphor der Gleichung $PJ^2 + H^2\Theta = P\Theta + J^2H^2$ gemäfs zu zersetzen.

Neutralisirt man eine wässerige Lösung der Jodpropionsäure mit Alkalien und erwärmt, so reagirt die Flüssigkeit wieder sauer. Hierbei hätte man das Auftreten der Milchsäure erwarten sollen. Als ich aber durch Zersetzen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Zink das Zinksalz darzustellen suchte, erhielt ich statt des characteristischen milchsauren Zinks ein in feinen Nadeln krystallisirendes Salz von aufserordentlicher Löslichkeit in Wasser. Auch andere Salze, die ich darzustellen suchte, zeigten ganz aufserordentliche Leichtlöslichkeit, so dafs ich einen Moment glaubte, Acrylsäure unter Händen zu haben, welche sich nach der Gleichung hätte bilden können :

$$\underbrace{C^3H^5JO^2}_{\text{Jodpropionsäure}} - HJ = \underbrace{C^3H^4O^2}_{\text{Acrylsäure.}}$$

Die Beobachtung, dafs das Silbersalz durchaus nicht schwerlöslich ist, so wie die Nichtflüchtigkeit der Säure brachten mich von diesem Gedanken zurück.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Jodpropionsäure mit Silberoxyd und erwärmt, so wird augenblicklich Jodsilber gefällt und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält ein Silbersalz in Lösung. Entfernt man daraus das Silber durch Schwefelwasserstoff und verdunstet die Lösung im Wasserbad, so hinterbleiben feine Krystallnadeln, die in Wasser aufserordentlich löslich sind, stark sauer reagiren und sich beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne Rückstand verflüchtigen. Diese Säure zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen und bildet Salze, die zum gröfsten Theil sehr löslich sind. Das *Natron*salz bleibt beim Verdampfen der Lösung als eine krystallinische weifse Masse zurück, die beim Stehen an der Luft zu einem Syrup zerfliefst. Eine vorläufige Natriumbestimmung ergab einen Natriumgehalt von 20,4 pC. Na, während das milchsaure Natron 20,5 pC. Na enthält. Als

das Salz bis zu 150° erhitzt war, um es wasserfrei zu erhalten, war es, ohne Gewichtsverlust zu erleiden, geschmolzen.

Das Zink-, Baryt- und Kalksalz sind aufserordentlich leicht löslich. Die Lösung des letzteren wurde nicht gefällt durch Kupferoxyd-, Blei-, Kobalt-, Wismuth-, Eisenoxydul-, Mangan-, Thonerde- und Uranlösungen. Sie reducirte aber beim Kochen Gold- und Silberlösungen, färbte Eisenchlorid blutroth und gab mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen starken weifsen Niederschlag. Die Niederschläge durch Quecksilberoxydul und -Oxyd, so wie durch Zinnchlorür lösten sich im Ueberschusse des Fällungsmittels.

Nach dem Obigen ist die bei Zersetzung der Jodpropionsäure auftretende Säure von der Milchsäure total verschieden. Da aber die Reaction, wie es scheint, von allen secundären Zersetzungen frei ist, so ist kaum daran zu zweifeln, dafs die obige Säure mit der Milchsäure isomer ist. Die weitere Untersuchung der Säure wird zeigen, ob diese Vermuthung gegründet ist. Das eben Mitgetheilte bitte ich nur als eine vorläufige Notiz zu betrachten; es kam mir zunächst nur darauf an, zu zeigen, dafs hier eine neue, von der Milchsäure gänzlich verschiedene Säure auftritt.

Wollte man die Glycerinsäure als Dioxypropionsäure betrachten, so hätte man bei Einwirkung des Jodphosphors die Bildung der Jodmilch- oder der Dijodpropionsäure erwarten sollen :

$$C^3H^3(HO)^2O\Big\}O + HJ = C^3H^3(HO).J.O\Big\}O + H^2O$$

oder

$$C^3H^3(HO)^2O\Big\}O + 2HJ = C^3H^3J^2O\Big\}O + 2H^2O.$$

Keiner dieser beiden Fälle ist aber eingetreten. — Ich habe ferner versucht Säureradicale in die Glycerinsäure einzuführen, z. B. eine Benzoylglycerinsäure darzustellen. Man kann aber Glycerinsäure und Benzoësäure zusammenschmelzen, ohne dafs

sich eine Spur einer gepaarten Säure bildet. Erst wenn man das Gemenge beider Säuren im Oelbade längere Zeit auf 200° erhitzt, scheint sich eine gepaarte Säure zu bilden.

Debus betrachtete anfangs die Glyoxylsäure als der Glycerinsäure homolog. Die Zusammensetzung des Ammoniaksalzes führte ihn aber dazu, der Glyoxylsäure 1 Molecul Wasser weniger zuzuschreiben. Die Ansichten der Chemiker sind defshalb über die Zusammensetzung dieser Säure getheilt, und man hat in der letzten Zeit auf verschiedene Weise die zweite Formel von Debus zu vertheidigen gesucht*). Man hat hierbei aber eine Reaction ganz aufser Acht gelassen, welche die Frage auf eine ganz einfache und ganz bestimmte Weise löst. Perkin und Duppa geben nämlich an**), durch Zersetzung der Dijodessigsäure durch Alkalien Glyoxylsäure erhalten zu haben, und wenn sich diese Reaction bestätigt, wozu leider noch die analytischen Belege fehlen, so ist es keinem Zweifel unterworfen, dafs die Glyoxylsäure in eine Reihe mit Essigsäure und Glycolsäure gehört und die Formel $C^2H^4O^4$ erhalten mufs :

$C^2H^4O^2$ = Essigsäure
$C^2H^4O^3$ = Glycolsäure
$C^2H^4O^4$ = Glyoxylsäure.

Ich bin gegenwärtig mit der weiteren Untersuchung dieser dreiatomigen Säuren beschäftigt.

Laboratorium in Göttingen, den 10. August 1861.

---

*) Diese Annalen CXVI, 264.

**) Diese Annalen CXII, 24.

Ueber Darstellung und Eigenschaften der Oxaminsäure;

von *J. F. Toussaint* *).

Die Entdeckung des hier zu beschreibenden Verfahrens zur Gewinnung der Oxaminsäure, welches in kurzer Zeit beliebig grofse Mengen der reinen Säure darzustellen gestattet, wurde veranlafst durch die im Göttinger Laboratorium zufällig gemachte Beobachtung eigenthümlicher Krystalle in der von der Bereitung des Oxamids aus Oxaläther herrührenden, eingeengten Flüssigkeit. Dieselben wurden als oxaminsaures Ammoniak erkannt. Es ist mir gelungen, die Bedingungen, unter welchen diese Krystalle willkürlich hervorzubringen sind, ausfindig zu machen; das Oxamid verwandelt sich nämlich beim anhaltenden Kochen mit Ammoniak vollständig in oxaminsaures Ammoniak.

Ehe ich zur speciellen Beschreibung dieser Umwandlung übergehe, mag es mir vergönnt sein, Einiges über die Darstellung des Oxaläthers mitzutheilen, von dem ich glaube, dafs es insofern nicht unwichtig sein wird, als dasselbe geeignet ist, die Unsicherheit in der Ausbeute dieses Präparats nach den bekannten Methoden zu beseitigen. Bei wiederholten Versuchen zu seiner Darstellung zeigte es sich, dafs man eine bedeutend gröfsere Menge Oxaläther erhält, wenn man das Verhältnifs von Alkohol und Säure zu der vorgeschriebenen Menge sauren oxalsauren Kali's vergröfsert. Folgende Gewichtsverhältnisse habe ich als am Besten erkannt: 400 Grm. Alkohol, 400 Grm. Schwefelsäure auf 250 Grm. sauren oxalsauren Kali's.

*) Aus Dessen Inaugural-Dissertation: Ueber die Oxaminsäure; Göttingen 1861.

Aber nicht allein von diesen Verhältnissen ist die bessere Ausbeute abhängig, sondern eben so sehr von der Art der Operation. Destillirt man langsam, so scheint ein grofser Theil des Alkohols als gewöhnlicher Aether überzudestilliren, ohne mit der Oxalsäure in Verbindung zu treten, denn man erhält dann nach dem Verdünnen des Destillats mit Wasser nur wenig sich abscheidenden Oxaläther. Destillirt man dagegen sogleich, nachdem man das Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol auf das in der Retorte befindliche, feingepulverte Kleesalz gegeben hat, so rasch, als es das Schäumen der Masse nur eben erlaubt, so ist bei Anwendung der oben angegebenen Mengen innerhalb einer Stunde die Operation vollendet, welchen Zeitpunkt man an dem Aufhören des Schäumens erkennt. Ich habe die Angabe von Dumas nicht bestätigt gefunden, dafs, wenn man verhältnifsmäfsig kleinere Mengen des Gemisches zur Darstellung benutzt, die Ausbeute an Oxaläther ergiebiger wäre.

Handelt es sich darum, aus dem Destillat, einer gesättigten Lösung von Oxaläther in Alkohol, nur Oxamid darzustellen, so verdünnt man mit Wasser so lange, bis der Oxaläther ausgeschieden ist, fügt concentrirtes Ammoniak zu, sorgt, dafs es immer im Ueberschufs vorhanden ist, und läfst einige Zeit stehen.

Um aus dem so dargestellten Oxamid die Oxaminsäure zu gewinnen, giebt man die Flüssigkeit sammt dem Niederschlag in eine geräumige Porcellanschale unter Zusatz von viel Wasser und kocht heftig längere Zeit, indem man fortwährend dafür sorgt, dafs die Flüssigkeit durch immer erneuten Zusatz von Ammoniak alkalisch bleibt. Das Oxamid löst sich hierbei auf und es setzen sich bald Krystallkrusten von oxaminsaurem Ammoniak an den Wänden der Schale an. Sobald man beim Erkalten kein Oxamid sich mehr ausschei-

den sieht, sondern an Stelle dessen feine, zu Drusen vereinigte Prismen des Ammoniaksalzes auftreten, ist die Umsetzung vollendet. Man filtrirt kochend in einen Kolben und dampft so weit ein, dafs beim Erkalten ein Theil des sehr löslichen Ammoniaksalzes auskrystallisirt. Das auskrystallisirte Ammoniaksalz läfst man auf einem Trichter abtropfen, versetzt die gesättigte Mutterlauge mit concentrirter Salzsäure und läfst ungefähr 12 Stunden in der Kälte stehen. Nach dieser Zeit hat sich die Oxaminsäure als weifses Pulver abgeschieden. Es ist gut, diese Zeit nicht zu überschreiten, da sonst leicht eine später erfolgende Abscheidung von saurem oxalsaurem Ammoniak die Oxaminsäure verunreinigen könnte. Die ausgeschiedene Säure wird auf einem Filter gesammelt, mit wenig, möglichst kaltem Wasser nicht zu lange ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Papier getrocknet. Erst nachdem die Säure lufttrocken geworden ist, kann man es wagen, ohne eine Zersetzung derselben befürchten zu müssen, das Trocknen bei einer höheren Temperatur fortzusetzen. Verfährt man genau nach den angegebenen Vorschriften, so erhält man ein vollkommen reines, oxalsäurefreies Product, und zwar bei Anwendung der oben angegebenen Mengen von 250 Grm. Kleesalz durchschnittlich 50 bis 60 Grm. trockene Oxaminsäure.

Die Bildung der Oxaminsäure aus Oxamid auf die oben angegebene Weise beruht einfach auf einer Wasseraufnahme, und das Ammoniak ist es, welches hier diese Wasseraufnahme befördert, ohne selbst an der Bildung des oxaminsauren Ammoniaks Theil zu nehmen :

$$C^4H^4N^2O^4 + 2\,HO = NH^4O,\ C^4H^3NO^5.$$

Es ist diefs eine analoge Wirkung, wie sie häufig von verdünnten fixen Alkalien auf organische Verbindungen ausgeübt wird. Die Verwandlung des oxaminsauren Ammoniaks beim Kochen mit verdünnten fixen Alkalien in saures oxal-

saures Ammoniak ist der Grund, weshalb man diese nicht statt des Ammoniaks zur Umsetzung des Oxamids anwenden kann.

Die Oxaminsäure bildet ein weifses, beim langsamen Abscheiden als ein unter dem Mikroscop aus kleinen, kurzen, zusammengehäuften Krystallen sich darstellendes Pulver von stark saurem, später zusammenziehendem Geschmack, das von kaltem Wasser ziemlich schwer, unverändert aufgenommen wird. Beim Kochen mit Wasser verwandelt sich die Säure ziemlich rasch in saures oxalsaures Ammoniak, welche Eigenschaft ich anwandte, um die Löslichkeit derselben im kalten Wasser genauer festzustellen.

Zu dem Ende liefs ich Oxaminsäure mit kaltem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Schütteln während etwa acht Tagen stehen. 18,284 Grm. der von im Ueberschufs vorhandener, ungelöst gebliebener Säure abfiltrirten Flüssigkeit wurden abgewogen und im Wasserbad zur Trockne abgedampft. Der erhaltene Rückstand von entwässertem saurem oxalsaurem Ammoniak wog 0,371 Grm., entsprechend 0,309 Oxaminsäure. Also waren in 18,284 — 0,309 = 17,975 Theilen Wasser von 17 bis 18° die 0,309 Theile Oxaminsäure gelöst; d. h. : In 100 Theilen Wasser lösen sich 1,72 Theile Oxaminsäure, oder 1 Theil Säure bedarf 58 Theile Wasser von 17 bis 18° zur Lösung.

Zu einer zweiten Bestimmung der Löslichkeit wurde die Eigenschaft des oxaminsauren Quecksilberoxyduls, in Wasser fast völlig unlöslich zu sein, benutzt. Angewandt wurden von einer mit Oxaminsäure auf die oben angegebene Weise gesättigten Flüssigkeit 36,017 Grm. Nach dem Zusatz einer salpetersauren Quecksilberoxydullösung wurde der entstehende Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 100° getrocknet. Da dieses Salz, wie aus den von mir ausgeführten analytischen Versuchen hervorgeht, die Formel

Hg^2O, $C^4H^2NO^5$ besitzt, so ergiebt sich, dafs die erhaltenen 1,627 Grm. 0,503 Oxaminsäure entsprechen. Es waren mithin in 36,017 — 0,503 = 35,514 Theilen Wasser von 14° 0,503 Säure gelöst, was in 100 Theilen 1,41 beträgt. 1 Theil Säure bedarf demnach 71 Theile Wasser von 14° zur Lösung.

In Alkohol ist die Oxaminsäure bei Weitem weniger löslich als in Wasser; in absolutem fast unlöslich. Es folgt daraus, dafs, wenn man versuchen wollte, die Oxaminsäure aus dem Silbersalz nach den Angaben Balard's nur in irgend erheblicher Menge darzustellen, man enorme Quantitäten absoluten Alkohols nöthig haben würde. In Aether löst sich die Säure so gut wie gar nicht.

Setzt man die Oxaminsäure allmälig einer höheren Temperatur aus, so beginnt sie bei 173° unter Aufblähen und theilweiser Zersetzung zu einer strengflüssigen Masse zu schmelzen. Zersetzungsproducte sind Wasser, Oxamid und Ameisensäure.

Mit Aetzalkalien oder Erden im Ueberschufs gekocht, verwandelt sich die Oxaminsäure unter Wasseraufnahme und Ammoniakverlust in Oxalsäure. Dieselbe Zersetzung bewirken in der Wärme verdünnte und concentrirte Säuren.

Laboratorium zu Göttingen; Juli 1861.

Analyse des Tritomits von Brevig;

von *Franz P. Möller.*

Das Mineral hatte bei 17°,5 C. ein spec. Gew. von 4,26.

Mit Salzsäure war es aufschliefsbar unter Chlorentwickelung. Die Chlormenge wurde nach der volumetrischen Methode von Bunsen bestimmt.

Die bei der Aufschliefsung ausgeschiedene Kieselsäure gab nach der Behandlung mit Flufssäure einen weifsen Rückstand, der, gemischt mit Kohle, in einem Chlorstrom geglüht wurde. Während bei der Kohle Ceritoxyde zurückblieben, setzte sich dicht hinter der geglühten Masse ein ziemlich dunkelgelbes Sublimat an, das folgende Reactionen zeigte. Im Chlorstrom erhitzt schmolz es ziemlich leicht zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte, an der Luft aber theilweise zerfliefslich schien. Von Salzsäure wurde es nicht vollständig gelöst; besser, aber auch nicht vollkommen, war es in concentrirter Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffentwickelung löslich. Aus beiden Auflösungen wurde durch Ammoniak ein weifser Körper gefällt. Die Auflösung in concentrirter Schwefelsäure, mit Wasser verdünnt, gab auf Zusatz von Zink keine blaue Färbung, färbte aber Curcumapapier braun; ebenso verhielt sich die einmal gefällte Säure, die auch nicht durch wiederholtes Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure vollkommen in Lösung gebracht werden konnte. Durch Glühen nahm das Chlorid unter Lichterscheinung eine weifse Farbe an. Mit Kobaltlösung befeuchtet wurde es durch nochmaliges Glühen nicht blau gefärbt. Mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohre geglüht konnte Zinn nicht nachgewiesen werden. Sowohl mit Phosphorsalz als mit Borax gab es, in der Oxydations- wie in der Reductionsflamme, eine klare farblose Perle, sogar nach Zusatz von Stanniol.

Welchem Körper diese Reactionen entsprechen, die aufserdem durch das geringe Material beschränkt wurden, läfst sich schwer entscheiden. Zusammengenommen passen die Reactionen nicht auf das Verhalten irgend eines bisher bekannten Körpers gegen die angewandten Reagentien. Weil aber die meisten mit denen der Tantalsäure übereinstimmen, und weil das Verhalten zu Curcumapapier und das Zerfliefsen

des Chlorids die Zirkonsäure anzudeuten schien, nehme ich vorläufig die Gegenwart dieser beiden Säuren an. Dafs mit Zink in der schwefelsauren Lösung keine blaue Färbung eintrat, mufste dann der die Reaction der Tantalsäure modificirenden Einwirkung der Zirkonsäure zugeschrieben werden; unter gewissen Umständen geht ja sonst auch die Eigenschaft, in Berührung mit reducirenden Körpern blaue Verbindungen zu bilden, der Tantalsäure ab. Ich habe aber keine Gelegenheit gehabt, zu untersuchen, ob die Zirkonsäure wirklich in dieser Weise auf die Tantalsäure einwirken kann.

Mit der Analyse wurde übrigens auf gewöhnliche Weise fortgefahren.

Weil es aber von Wichtigkeit war, zu erfahren, ob das bei dem Aufschliefsen entwickelte Chlor allein von höheren Oxydationsstufen des Mangans herrührte, oder auch von vorhandenem Ceroxyd, wurde das Mangan zweimal bestimmt, und zwar das zweite Mal nach folgendem von Herrn Hofrath Bunsen angegebenen Verfahren, durch welches man das Mangan direct aus dem aufgeschlossenen Mineral in den Niederschlag bekommt, getrennt von Eisen, Thonerde, Kalk u. s. w., die sonst die genaue Bestimmung kleiner Mengen von Mangan sehr erschweren.

Das Mineral wurde durch Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen und im Filtrat von Kieselsäure wurde Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die von Zinn befreite Flüssigkeit wurde eingedampft, um den Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure zu verjagen, in Wasser unter Zusatz von wenig Salpetersäure wieder gelöst und eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Magnesia-Ceroxyd zugesetzt. Hierdurch wurde Manganhyperoxyd gefällt, die Fällung war aber nicht vollständig; nachdem das niedergeschlagene Manganhyperoxyd abfiltrirt war, wurde die Lösung durch Abdampfen etwas concentrirt und die Fällung wiederholt. Die Lösung

war jetzt durchaus manganfrei, aber mit dem Mangan waren kleine Mengen Ceroxyd und Kieselsäure niedergeschlagen, die durch Behandeln mit resp. Oxalsäure und Flufssäure entfernt wurden. In dieser Weise ergab sich 0,34 pC. Mn, während nur 0,27 pC. gefunden wurde auf dem gewöhnlichen Wege, wo kleine Mengen Mangan in so viele Niederschläge hineingehen und die genaue Bestimmung defshalb etwas unsicher bleibt.

Bezüglich der übrigen Theile der Analyse sind nur wenige Worte beizufügen. Die Cerit- und Gadolinitoxyde wurden durch Oxalsäure von Thonerde, Eisen und Mangan getrennt. Die durch schwefelsaures Kali ausgeschiedenen Ceritoxyde wurden als reine Erden mit Kohle gemengt und im Chlorstrom geglüht auf Thorerde geprüft. Es setzte sich ein höchst unbedeutendes und schwerflüchtiges Sublimat ab, löslich in Salzsäure, fällbar mit Ammoniak und mit schwefelsaurem Kali; wahrscheinlich wird es doch nur dem Umstand zuzuschreiben sein, dafs die Chloride der Ceritmetalle nicht vollkommen feuerbeständig in einem Chlorstrome sind.

Das Verhältnifs zwischen Cer und didymhaltigem Lanthan wurde nach der von Bunsen angegebenen Methode durch Chlortitrirung ermittelt.

Kalk, Baryt und Strontian wurden qualitativ mit dem Spectralapparate nachgewiesen, ebenso Kali, Natron und die Nichtanwesenheit des Lithions.

Quantitativ wurden die Erdalkalien auf gewöhnliche Weise bestimmt durch das Verhalten ihrer Chloride und salpetersauren Salze zu absolutem Alkohol.

Das Verhältnifs zwischen Kali und Natron wurde indirect bestimmt durch Fällen der Chlormetalle mit salpetersaurem Silberoxyd.

Der Wassergehalt wurde durch den Gewichtsverlust des

bei 100° getrockneten Mineralpulvers beim Glühen im Kohlensäurestrom ermittelt.

Die Analyse wurde in Herrn Hofrath Bunsen's Laboratorium ausgeführt und die Resultate derselben waren folgende :

SiO_2	15,38
SnO_2	0,74
$TaO_2 + ZrO_2$ (?) .	3,63
CeO	14,83
LaO + DiO . .	44,05
YO	0,42
MnO	0,44
FeO	2,04
Al_2O_3	1,61
MgO	0,16
CaO	6,41
BaO	0,19
SrO	0,71
KO	2,10
NaO	0,56
HO	5,63
Sauerstoff . . .	0,59
	99,49.

Die angegebene Sauerstoffmenge ist nicht die bei der Titrirung unmittelbar gefundene. Das Eisen ist nämlich hier als Oxydul berechnet, wefshalb zu der direct gefundenen Sauerstoffmenge (0,36 pC.) noch diejenige addirt werden mufs, die bei der Aufschliefsung zum Ueberführen des Eisenoxyduls in Oxyd (resp. Chlorürs in Chlorid) diente. Wahrscheinlich ist es aber doch, dafs Eisen wie Mangan sich als Oxyde in diesem Minerale befinden, weil Ceroxyd nicht neben Manganoxydul angenommen werden kann.

Vertheilt man nach diesen Ansichten den Sauerstoff, so bekommt man folgende Zusammensetzung :

	Procentgehalt	Sauerstoffverhältnifs
SiO_2	15,38	
SnO_2	0,74	8,99-9,46 *)
$TaO_2 + ZrO_2$	3,63	
Ce_2O_3	4,48	
Mn_2O_3	0,49	2,51
Fe_2O_3	2,27	
Al_2O_3	1,61	
CeO	10,66	
LaO + DiO	44,05	
YO	0,42	
CaO	6,41	
BaO	0,19	10,51
SrO	0,71	
MgO	0,16	
KO	2,10	
NaO	0,56	
HO	5,63	5,00
	99,49.	

Nimmt man als Sauerstoffverhältnifs die einfacheren Zahlen 4 : 1 : 4 : 2, so könnte man die Zusammensetzung des Tritomits in folgender Form ausdrücken :

$$\ddot{R}\ddot{S}i_3 + 3\dot{R}_4\ddot{S}i + 6\,aq.$$

*) 8,99 ist für den Fall berechnet, dafs nur TaO_2 und kein ZrO_2 anwesend ist, 9,46 aber für den umgekehrten Fall.

Heidelberg im Juni 1861.

Ueber das Aribin, eine neue organische Base;

von *R. Rieth.*

Die neue organische Base, für die ich den obigen Namen vorschlage, ist in einer brasilianischen Rinde enthalten, die mir Geheimerath v. Martius übergab, mit dem Wunsche, den darin enthaltenen rothen Farbstoff bezüglich seiner technischen Anwendbarkeit untersuchen zu lassen. Die Rinde kommt von einem in den Urwäldern des östlichen Brasiliens wachsenden Baume, der von Martius zuerst botanisch bestimmt und nach dem ursprünglichen indianischen Namen *Arariba rubra* *) genannt worden ist. Sie ist äufserlich grau, im Innern aber ziemlich schön purpurroth, und wurde schon von den Indianern als Farbmaterial zum Rothfärben der Wolle angewendet. Da nach v. Martius der Baum mit den Cinchoneen verwandt zu sein scheint, einer Gruppe, die durch das Vorkommen verschiedener organischer Basen so merkwürdig und wichtig ist, so schien mir zunächst die Aufsuchung einer solchen in dieser Rinde von gröfserem wissenschaftlichem Interesse zu sein, als das Studium des Farbstoffs, das später vorgenommen werden soll. Ich übertrug diese Arbeit Hrn. R. Rieth aus Bonn, dem es nach beharrlichen Versuchen geglückt ist, in dieser Rinde wirklich eine neue, krystallisirbase Base zu entdecken.

Zur Darstellung derselben zeigte sich das folgende Verfahren als das zweckmäfsigste: Die zerkleinerte Rinde wurde wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser digerirt, die

*) Die Base wäre daher eigentlich Araribin zu nennen, allein dieser Name ist unbequem und nicht wohllautend. Mit Arabin, einem ohnehin zu einer ganz anderen Gruppe gehörenden Körper, dürfte wohl das abgekürzte Aribin nicht zu verwechseln sein.

Auszüge abgeseiht, filtrirt und zusammen bis zu ungefähr $^1/_{10}$ ihres Volumens abgedampft. Die Flüssigkeit wurde dann mit kohlensaurem Natron nahe gesättigt und mit essigsaurem Blei gefällt, wodurch der gröfste Theil des mit ausgezogenen rothen Farbstoffs niedergeschlagen wurde. Vom Bleisalz wurde ein Ueberschufs zugesetzt, die Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltrirt und das Blei dann durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Hierdurch fiel mit dem Schwefelblei der Rest von Farbstoff nieder, der durch das Bleisalz nicht ganz ausgefällt werden konnte. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit kohlensaurem Natron versetzt und dadurch das Aribin noch unrein als hellbraunes Coagulum ausgefällt. Hierauf wurde die ganze Masse mit Aether geschüttelt, welcher die Base aufnahm und sich mit ihr gesättigt als leichtere Flüssigkeitsschicht oben klar abschied. Nachdem er abgehoben worden war, wurde die untere wässerige Schicht wiederholt mit neuem Aether behandelt. Die Aetherlösung, weil sie noch ziemlich stark gefärbt war, wurde nicht abdestillirt, sondern mit Salzsäure geschüttelt, welche die Base aus dem Aether auszog, indem deren salzsaures Salz in letzterem ganz unlöslich ist, dieser aber wenigstens den gröfsten Theil der färbenden Materie aufgelöst behielt. Da es sich gezeigt hatte, dafs das salzsaure Salz in überschüssiger concentrirter Salzsäure unlöslich ist und dadurch krystallinisch gefällt wird, so bot sich hierdurch ein Mittel dar, dasselbe leicht von den noch anhängenden fremden Materien zu trennen. Es wurde dann in Wasser gelöst, das Aribin durch kohlensaures Natron gefällt und durch wiederholtes Krystallisiren aus Aether vollkommen rein erhalten.

Das Aribin bildet farblose Krystalle und krystallisirt in zweierlei Formen, mit und ohne Krystallwasser. Das wasserfreie bildet ziemlich grofse Rhombenoctaëder, das wasserhaltige dagegen lange schmale, meist hohle Prismen, die an

der Luft unter Verlust des Wassers weifs werden. Das wasserfreie erhält man, wenn die Aetherlösung bei Siedhitze verdunstet wird, das wasserhaltige beim freiwilligen Verdunsten an der Luft. Es enthält 29,03 pC. oder 16 Aeq. Wasser. Das Aribin besitzt einen sehr bitteren Geschmack, wiewohl es in Wasser sehr wenig löslich ist, und reagirt alkalisch. Es schmilzt bei 229° ohne Zersetzung und erstarrt wieder krystallinisch. Bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich unzersetzt. Bei der Atomgewichtsbestimmung zeigte es sich, dafs es das Chlorwasserstoffsäuregas unter starker Erhitzung aufnimmt. Das salzsaure Salz krystallisirt in glänzenden Prismen, ist in Wasser leicht löslich, in Salzsäure unlöslich. Die Alkalien fällen die Base als weifsen Niederschlag, der namentlich beim Erwärmen rasch krystallinisch wird. Das Platinchlorid-Doppelsalz bildet einen gelben krystallinischen Niederschlag. Von Gerbsäure wird die Base nicht gefällt.

Die von Herrn Rieth ausgeführten Analysen haben zu der unerwarteten Thatsache geführt, dafs das Aribin keinen Sauerstoff enthält. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C^{46}H^{20}N^4$ ausgedrückt; sein Atomgewicht ist 352. Es ist diefs das erste Beispiel, dafs eine sauerstofffreie, natürlich vorkommende organische Base ein fester, krystallisirender Körper ist, denn die bisher bekannt gewordenen, das Coniin und Nicotin, sind bekanntlich Flüssigkeiten.

Mit der ausführlicheren Untersuchung namentlich auch der Salze des Aribins ist Herr Rieth gegenwärtig beschäftigt. *W.*

Untersuchungen über die Bestandtheile des Magensaftes;

von Dr. *William Marcet.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London am 20. Juni 1861.)

Der Magensaft, welcher zu den folgenden Untersuchungen diente, wurde von zwei mit künstlich angelegten Magenfisteln versehenen Hunden gewonnen. Beide Hunde waren in gutem Gesundheitszustande. Die Ergebnisse waren folgende:

1. Der Magensaft besitzt die Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichtes nach links zu drehen. Der Magensaft wurde von den Hunden gewonnen, indem dieselben nach vorhergehendem ein- oder zweitägigem Fasten mit klein gehackten weichen Knochen oder Knorpel von der Luftröhre des Schafes oder Ochsen gefüttert wurden. Der so erhaltene Magensaft drehte in allen Fällen die Polarisationsebene nach links.

2. Dafs diese optische Wirkung des Magensaftes durch die Gegenwart eines Körpers bedingt ist, welcher die chemischen Eigenschaften von Lehmann's Pepton besitzt, eines Körpers, welcher während der Verdauung durch die Einwirkung des Magensaftes auf eiweifsartige Körper entsteht.

3. Dafs reiner Magensaft, erhalten, wenn nach zweitägigem Fasten des Hundes der Magen sorgfältig mit Wasser ausgespült und die Secretion durch Einführung von Kieselsteinen durch den Schlund erregt wurde, nicht die geringste Einwirkung auf polarisirtes Licht hat, wodurch Annahme 2 bestätigt wird.

4. Ich habe das Drehungsvermögen dieses Bestandtheiles des Magensaftes bestimmt, und zwar so, dafs ich Lösungen von bekanntem Gehalt mittelst eines Soleil'schen Saccharimeters untersuchte, welches Instrument überhaupt bei allen diesen

Untersuchungen benutzt wurde, da es sich besonders dazu eignete. Ich fand das Drehungsvermögen einer Lösung von 0,024 Grm. Substanz in 25 CC. Wasser gleich Einem Grade von Soleil's Saccharimeter. Der Magensaft von Hunden, welcher ohne vorhergehendes Auswaschen des Magens und mittelst Knorpel gewonnen wird, besitzt ein Drehungsvermögen von 20 bis 40 Grad (Soleil). 25 CC. dieses Magensaftes oder 25 Grm. (in ganzen Zahlen) enthalten daher 0,48 bis 0,96 Grm. oder 2 bis 4 pC. optisch wirksamen Peptons. Der trockene Rückstand eines Magensaftes, welcher 31° Ablenkung zeigte, enthielt 86 pC. optisch wirksames Pepton; der von einem anderen Magensaft, welcher 7 Grad Ablenkung zeigte und nach Auswaschung des Magens und Fütterung mit Knochen erhalten war, enthielt 31 pC. optisch wirksames Pepton, natürlich unter der Voraussetzung, dafs dieser Bestandtheil allein das Drehungsvermögen des Magensaftes bedingt.

5. Dafs ich, gestützt auf eine specielle Untersuchung, allen Grund habe, anzunehmen, dafs obiges Pepton der einzige optisch wirksame Bestandtheil des Magensaftes ist. Die Quantität dieses Peptons kann daher mittelst eines Polarisationsapparates in irgend einer Quantität Magensaft leicht und sicher bestimmt werden.

6. Ich habe bis jetzt noch nicht bestimmt, ob alle die verschiedenen Peptone diese optische Eigenschaft besitzen; so viel habe ich aber aufser Zweifel gesetzt, dafs obiges optisch wirksame Pepton durch die Verdauung von Schafs- oder Ochsen-Luftröhre und von knorpelhaltigen Knochen gebildet wird und daher aller Wahrscheinlichkeit nach von der Verdauung des Knorpels herrührt.

Ueber das Camphorylchlorid;

von *A. Moitessier* *).

Das Camphorylchlorid bildet sich, wie die Chlorverbindungen anderer Säureradicale, bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Camphersäure. Man erhält es leicht durch 8- bis 10stündiges Erhitzen eines Gemisches von 1 Aeq. Camphersäurehydrat und 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid auf 100°. Die, zuerst sehr lebhafte, Einwirkung ist, in Folge der Entwässerung der Camphersäure, von einer Entwickelung von Chlorwasserstoffgas begleitet; zugleich entsteht Phosphoroxychlorid, welches durch Auflösen der beiden Substanzen die Einwirkung erleichtert. Die Operation ist beendet, wenn die Flüssigkeit in der Retorte beim Erkalten nicht mehr Krystalle von wasserfreier Camphersäure absetzt; man braucht dann nur auf 150° zu erhitzen, um das Phosphoroxychlorid zu verflüchtigen, wo das Camphorylchlorid als Rückstand in der Retorte bleibt. Seine Bildung erfolgt gemäfs der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O_4 + 2\,PCl_5 = \underset{\text{Camphorylchlorid.}}{C_{10}H_{14}O_2Cl_2} + 2\,POCl_3 + 2\,HCl.$$

Wasserfreie Camphersäure wird durch Phosphorsuperchlorid beim Erwärmen nur sehr schwierig angegriffen; aber die Einwirkung erfolgt leicht, wenn man das Gemische beider Substanzen in Phosphorsuperchlorid löst.

Das Camphorylchlorid ist eine gelbliche, durchdringend riechende Flüssigkeit, specifisch schwerer als Wasser. Es zersetzt sich in Berührung mit feuchter Luft oder mit kaltem Wasser langsam, bei Einwirkung von siedendem Wasser rascher zu Camphersäure und Chlorwasserstoff. Beim Erhitzen

*) Compt. rend. LII, 871.

bräunt es sich; gegen 200° wird es vollständig zersetzt, unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und Sublimation von wasserfreier Säure, und bei der Destillation geht dann eine geringe Menge eines dicken schweren, an Citronenöl erinnernd riechenden Oels über, während eine mit Kohle gemengte braune harzige Substanz rückständig bleibt; diese Zersetzung geht theilweise schon bei 100° vor sich.

Durch kohlensaures Ammoniak und durch trockenes Ammoniakgas wird das Camphorylchlorid zu Camphoramid $C_{10}H_{18}N_2O_2$ umgewandelt; dieses ist löslich in Aether und in Alkohol und bleibt bei dem Verdunsten seiner Lösungen als eine zähe Substanz zurück, die nach einigen Wochen zu einer Masse mit krystallinischem Bruche erstarrt. — Bei tropfenweisem Zusatz von Anilin zu Camphorylchlorid tritt beträchtliche Temperaturerhöhung ein und es bildet sich eine feste, in Alkohol und in Aether lösliche Substanz, welche Camphoranilid zu sein scheint.

Lithion in Meteoriten.

In den Meteoriten ist bis jetzt kein Element entdeckt worden, welches unserer Erde fremd wäre. Als auf der Erde natürlich nicht vorkommende, nur den Meteoriten eigenthümliche Bestandtheile können das Phosphoreisen und das Phosphornickel, so wie das Einfach-Schwefeleisen, die namentlich in den Meteoreisen fast nie fehlen, betrachtet werden. Die wunderbare Empfindlichkeit und Sicherheit der Spectralerscheinungen konnte ein Mittel zur Entscheidung der Frage darbieten, ob wirklich in den Meteoriten kein ihnen eigenthümliches neues Element enthalten sei. Prof. Bunsen prüfte zwei Meteoriten auf diesem Wege, den von Juvenas in Frankreich, gefallen am 15. Mai 1821, und den von Parnallee in Süd-Hindostan, gefallen am 28. Februar 1857. Er fand aber

darin nur die gewöhnlichen irdischen Elemente, jedoch als neuen, bisher in Meteoriten nicht beobachteten Bestandtheil auch *Lithion*. *W.*

Bildung von Oxalsäure durch Oxydation von Cyanverbindungen; nach *M. Berthelot* *).

Die Cyanwasserstoffsäure und die Cyanüre lassen sich betrachten als gebildet durch die Vereinigung der Elemente der Ameisensäure, d. i. des Kohlenoxyds, mit den Elementen des Ammoniaks:

$$C_2HN = C_2O_2 + NH_3 - H_2O_2;$$

ferner repräsentirt die Oxalsäure eine zwischen dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure intermediäre Oxydationsstufe. Berthelot glaubte hiernach vermuthen zu dürfen, dafs wohl bei Behandlung von Cyanüren mit angemessen gemäfsigten Oxydationsmitteln Oxalsäure sich bilden könne. 1 Theil gelbes Blutlaugensalz wurde mit 4 Th. Salpetersäure bis zur vollständigen Zerstörung der ersteren Substanz gekocht, dann die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand mit schwach überschüssigem kohlensaurem Kali versetzt, die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Essigsäure sauer gemacht, die gelöst gebliebene Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, und Chlorcalcium zugesetzt; es entstand in der That ein aus oxalsaurem Kalk bestehender Niederschlag. Die Menge der unter den genannten Umständen sich bildenden Oxalsäure ist nur wenig beträchtlich. Bei Wiederholung des Versuchs unter Anwendung von rothem Blutlaugensalz wurde dasselbe Resultat erhalten.

*) Im Ausz. aus Ann. chim. phys. [3] LXI, 458.

Berichtigung über die Angabe des Verfassers

der im Octoberheft der Annalen aus dem Laboratorium des Privatdocenten Dr. L. Carius zu Heidelberg mitgetheilten Abhandlung „Ueber die Doppelsulfide der Alkoholradicale“ *).

Da ich fälschlich als Verfasser dieses Artikels bezeichnet bin, sehe ich mich veranlafst, die Erklärung abzugeben:

dafs ich diesen Artikel weder geschrieben, noch die zugehörigen Versuche gemacht oder die angegebenen Analysen ausgeführt habe **).

Somit kann ich weder Verdienst noch Verantwortung dieser Abhandlung übernehmen, welche von Dingen handelt, die ich nicht einmal gesehen habe, und von mir in einem Laboratorium ausgeführt sein soll, in dem ich niemals arbeitete.

Gent, den 1. November 1861. *E. Linnemann.*

*) Man vergleiche auch die Angabe des Herrn Prof. Carius, diese Annalen CXVI, 25:

„Diese Verbindung $\left[\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S + JHg\right]$ ist von Herrn Linnemann in meinem Laboratorium dargestellt und wird nächstens beschrieben werden“.

**) Alles was ich in derselben Richtung gearbeitet, beschränkt sich auf einen vorläufigen Versuch, welchen ich auf Wunsch des Hrn. Prof. Carius früher einmal und zwar im Winter 1859 im Laboratorium des Hrn. Hofrath Bunsen angestellt habe.

Ich liefs Jodmethyl auf Quecksilbermercaptid einwirken, beobachtete eine lebhafte Reaction und die Bildung eines gelben Körpers, den ich für Jodquecksilber hielt. Es wurde versucht, durch directe Destillation das intermediäre Sulfid vom Jodquecksilber zu trennen, und die höher siedenden Theile des Destillats einer Verbrennung unterworfen, deren Ziffern sich als ganz unbrauchbar zeigten. Mit diesem Resultate wurde der Versuch liegen gelassen und von meiner Seite nie wieder aufgenommen.

E. L.

Erklärung zu der vorstehenden „Berichtigung u. s. w. von Herrn Linnemann“.

Herr Linnemann hat mich in Kenntnifs gesetzt, dafs er die vorstehende sogenannte Berichtigung an die Redaction dieser Annalen eingesandt habe. Dieser sogenannten Berichtigung nach möchte es scheinen, als habe ich zu irgend einem unrechten Zwecke von mir oder einer dritten Person angestellte Experimente als von Herrn L. herrührend angegeben. Ich sehe mich daher genöthigt, in folgender Erklärung zu zeigen, dafs diefs durchaus nicht der Fall ist und die Angaben in Linnemann's Berichtigung falsch sind.

Herr Linnemann hat im Sommersemester 1859 im academischen Laboratorium dahier unter meiner Leitung gearbeitet; er hat JC_2H_3 und ebenso JC_5H_{11} auf $S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\Hg\end{matrix}\right.$ einwirken lassen genau in der Weise, wie ich in der unter seinem Namen veröffentlichten Notiz (diese Annalen CXX, 61) angegeben habe; er hat dabei die beiden krystallinischen Körper $S\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right.$, HgJ und $S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.$, HgJ erhalten und ihre dort bezeichneten Eigenschaften zur Genüge kennen gelernt, da er mit denselben die ebendort beschriebenen Versuche negativen Resultates, die Doppelsulfide der Alkoholradicale darzustellen, anstellte. Die Beendigung der Untersuchung und Analyse der Verbindungen unterblieb damals, weil ich ein Privatlaboratorium anlegte, in welchem Herr L. nicht weiter gearbeitet hat. Die weitere Fortsetzung meiner Untersuchung über die Doppelsulfide und Anderes machte es wünschenswerth, dafs die Existenz dieser Jodquecksilberverbindungen von Linnemann ebenfalls bekannt würde. Obgleich sich nun aus der Entstehung derselben ihre Zusammensetzung ziemlich sicher ergiebt, hielt ich doch für nöthig, sie der Analyse zu unterwerfen. Da die Versuche von L. ursprünglich in der Absicht angestellt waren, die Doppelsulfide darzustellen, so hielt ich ferner für nöthig, den kleinen Versuch mit JC_5H_{11} und $S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$ in Alkohol anzustellen, der sich in der Notiz noch beschrieben findet. Da an der Richtigkeit der Analysen wie des letztgenannten Versuches nicht zu zweifeln war, so hielt ich nicht für Unrecht, dieselben der Einfachheit wegen unter Linnemann's Namen mit anzuführen, habe ihm aber vorher von der Absicht, Diefs zu thun, Mittheilung gemacht, ohne dafs er mir gesagt hätte, dafs ihm Das nicht angenehm sei. Bei derselben Besprechung habe ich Herrn L. gesagt, dafs ich, wenn es ihm Recht sei, die Notiz unter die „Mittheilungen aus meinem Laboratorium" aufnehmen wolle; er war nicht dagegen. Ebenso hat Herr L. eine Anmerkung zu einer von mir angestellten und unter meinem Namen publicirten Analyse, diese Annalen CXVI, 25, einer seiner Jodquecksilberverbindungen gekannt und mir über die Form „in meinem Laboratorium dargestellt" keinen Einwurf gemacht.

Die Veröffentlichung der Notiz ist durch zufällige Umstände um einige Monate verzögert worden; meinen Abhandlungen pflege ich stets das Datum der Beendigung der Abhandlung beizusetzen.

Heidelberg, den 7. November 1861. *L. Carius.*

Ausgegeben den 23. November 1861.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXX. Bandes drittes Heft.

Ueber Kreatinin;

von Dr. *C. Neubauer.*

II.

1. Aethylkreatinin. — In meiner letzten Abhandlung (diese Annalen CXIX, 27) habe ich gezeigt, wie das Kreatinin durch Einwirkung von Jodäthyl in Jodäthylkreatinin übergeht, und dafs sich aus letzterem durch Einwirkung von frisch bereitetem Silberoxyd die Base Aethylkreatinin abscheiden läfst. Es war mir damals noch nicht gelungen, diesen interessanten Körper in reinem krystallisirtem Zustande zu erhalten, wohl aber die entsprechende Platinverbindung, deren Platinbestimmung zu der Formel $C_{12}H_{12}N_3O_2Cl + PtCl_2$ führte. — Zur Entscheidung der Frage, ob das Kreatinin mehrere durch Alkoholradicale substituirbare Wasserstoffatome enthalte, oder ob das Aethylkreatinin schon eine Ammoniumbase sei, stellte ich mir zunächst letzteres in gröfserer Menge aus 30 Grm. Kreatinin genau nach der in meiner letzten Abhandlung angegebenen Methode dar. Einer concentrirten wässerigen Lösung von reinem Jodäthylkreatinin wurde mit Vorsicht so lange frisch bereitetes Silberoxyd zugesetzt, bis eine Probe des Filtrats keine Jodreaction mehr gab, und die Flüssigkeit darauf von dem gebildeten Jodsilber abfiltrirt. Das Filtrat war schwach gelblich gefärbt, reagirte stark alkalisch,

schmeckte bitter und wurde zur Erhaltung des Aethylkreatinins ohne alle und jede Anwendung von Wärme im Vacuum neben Schwefelsäure verdunstet, wobei zuerst ein syrupartiger Rückstand blieb, der nach längerem Verweilen unter der Luftpumpe endlich krystallinisch erstarrte. Hat man bei der Abscheidung des Jod's aus dem Aethylkreatinin einen Ueberschufs von Silber möglichst vermieden, was bei einiger Vorsicht und wiederholtem Prüfen einiger abfiltrirter Tropfen ziemlich leicht gelingt, so liefert das klare Filtrat nach dem Verdunsten im Vacuum schon eine ziemlich reine, höchstens schwach gelblich gefärbte, strahlig-krystallinische Masse von Aethylkreatinin. In absolutem Alkohol ist die völlig unter der Luftpumpe ausgetrocknete Verbindung überaus leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Die in gelinder Wärme gesättigte Lösung in absolutem Alkohol lieferte nach dem Filtriren und Erkalten eine schöne Krystallisation von feinen, zu Warzen und Drusen vereinigten Nadeln, die durch Abwaschen mit Aetherweingeist, zuletzt mit Aether, in rein weifsem Zustande erhalten wurden. Das Aethylkreatinin zerfliefst an der Luft nicht; die wässerige Lösung reagirt wie schon gesagt stark alkalisch; Curcumapapier wird auf der Stelle stark gebräunt; der Geschmack ist bitter. Neutrale Lösungen von Thonerde und Eisen werden durch Aethylkreatinin gefällt, Ammoniak aus seinen Salzen beim Erwärmen ausgetrieben. Bei vorsichtigem Erhitzen in Glasröhrchen entweicht zuerst Wasser, dann färbt sich die Verbindung gelb, schmilzt bei gesteigerter Hitze unter Gasentwickelung zu einer gelben öligen Masse, die auch nach Tagen noch nicht wieder erstarrt war. Beim Liegen an der Luft bleiben die Krystalle unverändert, allein bei 100° C. werden sie unter Wasserverlust sehr bald trübe und verlieren ihren Glanz; längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt tritt Gelbfärbung unter Zersetzung der Verbindung ein (vgl. S. 259).

Zur Analyse wurde die zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Substanz tagelang unter dem Recipienten der Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse führte zu der Formel : $C_{12}H_{12}N_2O_3$, HO + aq., krystallisirtes Aethylkreatininoxydhydrat.

I. 0,2284 Grm. gaben 0,3544 Grm. CO_2 und 0,175 Grm. HO.

II. 0,23 Grm. gaben 0,3582 Grm. CO_2 und 0,1781 Grm. HO.

III. 0,256 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung 0,455 Grm. Platin.

IV. 0,2015 Grm. gaben 0,350 Grm. Platin.

		Gefunden			
	Berechnet	I.	II.	III.	IV.
C	42,8	42,32	42,5	—	—
H	8,4	8,57	8,6	—	—
N	25,0	—	—	25,13	24,6
O	23,8	—	—	—	—

Eine weitere Stickstoffbestimmung wurde mit einer Substanz gemacht, die kurze Zeit bei 100° getrocknet war.

0,1877 Grm. gaben durch Titrirung bestimmt 0,049 Grm. N, entsprechend 26,16 pC. N, während das Aethylkreatininoxydhydrat $C_{12}H_{12}N_2O_4$ 26,4 pC. N verlangt.

Da das Aethylkreatinin bei 100° allmälig zersetzt wird, so war eine directe Bestimmung des Krystallwassers auf diesem Wege nicht möglich. 0,1028 Grm., welche 3 bis 4 Tage unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknet waren, wurden etwa eine Stunde einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Der Verlust betrug 0,0062 Grm., woraus sich ein Krystallwassergehalt von 6,0 pC. berechnet, während die Formel 5,4 pC. verlangt. Bei weiter fortgesetztem Trocknen stieg der Gewichtsverlust auf 7,8, 10, 13, 18,2 und endlich 23 pC., wo der Versuch unterbrochen wurde. Die Substanz hatte sich hierbei stark gelb gefärbt und löste sich in Wasser zu einer alkalischen, aber stark gelb gefärbten Flüssigkeit leicht auf.

Die aus dem reinen krystallisirten Aethylkreatinin dargestellte Platinverbindung gab bei der Analyse 28,6 pC. Platin

(0,18 Grm. gaben 0,0516 Grm. Pt; 0,3406 Grm. gaben 0,0976 Grm. Pt), während die Formel ($C_{12}H_{12}N_3O_2Cl + PtCl_2$) 28,5 pC. Platin verlangt.

Zur Entscheidung, ob in dem Aethylkreatinin noch weiterere durch Aethyl substituirbare Wasserstoffatome enthalten, wurde 1 Aeq. desselben (5 Grm.) mit 1 Aeq. Jodäthyl und einem gleichen Volum absolutem Alkohol in ein Rohr eingeschmolzen und der Temperatur des kochenden Wassers einige Stunden ausgesetzt. Die klare gelblich gefärbte Lösung schied beim Erkalten eine grofse Menge nadelförmiger Krystalldrusen aus, die auf einem Filter gesammelt, mit Aetherweingeist, zuletzt mit Aether gewaschen und darauf aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die so erhaltenen farblosen Krystalle hatten die gröfste Aehnlichkeit mit dem Jodäthylkreatinin. Zur Analyse wurden sie bei 100° getrocknet.

1. 0,3652 Grm. gaben 0,3195 Grm. AgJ.
2. 0,379 Grm. gaben 0,3312 Grm. AgJ.

Der daraus berechnete Jodgehalt entspricht der Formel des Jodäthylkreatinins $C_{12}H_{12}N_3O_2J$.

	Berechnet		Gefunden	
Aethylkreatinin	142	52,81	52,74	52,80
Jod	126,88	47,19	47,26	47,20
	268,88.			

Eine Substitution von Wasserstoff war also im Aethylkreatinin nicht weiter erfolgt, sondern Jodäthyl und Aethylkreatininoxydhydrat hatten sich umgesetzt in Jodäthylkreatinin und Alkohol:

$$C_{12}H_{12}N_3O_3, HO + C_4H_5J = C_{12}H_{12}N_3O_2J + C_4H_6O_2.$$

Das Kreatinin ist demnach wohl eine tertiäre Aminbase und das Aethylkreatinin eine Ammoniumbase. Wäre das Kreatinin eine secundäre Aminbase, und das daraus durch Jodäthyl u. s. w. zuerst erhaltene Aethylkreatinin eine tertiäre, also Nitrilbase, so hätte letzteres durch eine weitere Behand-

lung mit Jodäthyl wohl eine Ammoniumbase von der Formel $C_{16}H_{16}N_3O_2J$ und einem Jodgehalt von 42,7 pC. geben müssen, was aber nach den obigen Versuchen nicht der Fall ist.

2. *Chloräthylkreatinin.* — Versetzt man eine wässerige Lösung von Aethylkreatininoxydhydrat mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, so bleibt nach dem Verdunsten im Wasserbade ein syrupartiger Rückstand, der bald zu einer glänzenden, aus verfilzten Nadeln zusammengesetzten Masse erstarrt. Läfst man die Krystallisation unter dem Mikroscop vor sich gehen, so sieht man zuerst einzelne Nadeln sich bilden, die bald strahlig zu Rosetten von bedeutendem Durchmesser zusammenschiefsen, bis endlich der ganze Tropfen in eine durchscheinende, stark glänzende Krystallmasse von strahligem Gefüge übergeht. Diefs so erhaltene Chloräthylkreatinin löst sich in Wasser ungemein leicht auf, ebenso in Alkohol, nicht in Aether. Die durch längeres Stehen über Schwefelsäure vollständig ausgetrocknete Krystallmasse wurde in möglichst wenig absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, worauf beim Erkalten, für den Fall dafs die Lösung concentrirt genug war, die Verbindung in nadelförmigen Krystallen anschofs. Leichter und reichlicher jedoch erhält man eine Krystallisation, wenn man der Lösung in absolutem Alkohol in kleinen Mengen Aether bis zur eben bleibenden schwachen Trübung zusetzt. Sehr bald scheidet sich jetzt das Chloräthylkreatinin in weifsen Nadeldrusen aus, die auf einem Filter gesammelt mit Aetherweingeist, zuletzt mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden.

I. 0,1769 Grm. gaben 0,143 Grm. AgCl.

II. 0,2429 Grm. gaben 0,192 Grm. AgCl.

III. 0,1025 Grm., aus schwefelsaurem Aethylkreatinin durch Umsetzen mit Chlorbaryum u. s. w. dargestellt, gaben nach dem Trocknen bei 100° 0,0842 Grm. AgCl.

Das Chloräthylkreatinin ist demnach dem Jodäthylkreatinin entsprechend zusammengesetzt.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
Aethylkreatinin	142	80	80,03	80,46	79,7
Chlor . . .	35,5	20	19,97	19,54	20,3
	177,5	100.			

Schwefelsaures Aethylkreatinin habe ich bis jetzt noch nicht im krystallisirten Zustande erhalten können.

3. Jodwasserstoffsaures Kreatinin. — Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Kreatinin entsteht nicht allein Jodäthylkreatinin, sondern die Mutterlauge des letzteren enthält noch jodwasserstoffsaures Kreatinin. Hält man bei der Darstellung des Jodäthylkreatinins die in meiner ersten Abhandlung angegebenen Verhältnisse ein, so erstarrt nach vollendeter Reaction der Inhalt der Röhren zu einer strahligen Krystallmasse, die man durch Abwaschen auf dem Filter mit Aetherweingeist, zuletzt mit Aether, von der bräunlichen Mutterlauge sehr leicht befreit, so dafs das Jodäthylkreatinin alsdann durch einmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol sogleich rein weifs erhalten werden kann. — Die bräunlich gefärbte Mutterlauge enthält ein sehr leicht lösliches Salz, welches beim Verdunsten, zuerst im Wasserbade, zuletzt über Schwefelsäure, als bräunliche Krystallmasse zurückbleibt. — Durch Pressen zwischen Fliefspapier und öfteres Umkrystallisiren aus wässeriger Lösung erhält man schliefslich grofse helle, höchstens schwach gelblich gefärbte Krystalle, die jodwasserstoffsaures Kreatinin sind.

Das jodwasserstoffsaure Kreatinin ist in Wasser und Weingeist ungemein leicht löslich; die wässerige Lösung reagirt schwach sauer und liefert, nach Zusatz von essigsaurem Natron mit Chlorzinklösung versetzt, sogleich oder nach einigem Stehen einen Niederschlag von Kreatininchlorzink.

0,4412 Grm. bei 100° getrocknet gaben in Wasser gelöst und nach dem Ansäuren mit NO_5 durch salpetersaures Silber gefällt 0,43 Grm. AgJ.

Dieser Jodgehalt entspricht der Formel : $C_8H_7N_3O_2JH$.

	Berechnet		Gefunden
Kreatin	113	46,91	46,93
Jodwasserstoff	127,88	53,09	53,07
	240,88.		

4. Kreatininchlorzink. — Obgleich nach den Untersuchungen von Heintz (Pogg. Annalen LXX, 475) über die Zusammensetzung des Kreatininchlorzinks kein Zweifel mehr ist, so hat doch Loebe*) in neuester Zeit für diese Verbindung die Formel

$$C_8H_7N_3O_2ZnCl.HO$$
$$= C_8H_7N_3O_2ClH + ZnO$$

aufgestellt, was mich veranlafste, meine Aufmerksamkeit noch einmal diesem interessanten Körper zuzuwenden, namentlich da auch Lehmann in seinem Handbuch der physiologischen Chemie, zweite Auflage, Seite 116 nur von einem salzsauren Kreatininzinkoxyd spricht.

Das zu den folgenden Analysen dienende Präparat wurde aus einer alkoholischen Lösung von chemisch reinem Kreatinin mit einer weingeistigen säurefreien Lösung von Chlorzink gefällt. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag gesammelt, mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° C. zur Analyse genommen. — Das Trocknen bei 100° C. konnte unbedenklich geschehen, da nach Loebe's eigenen Angaben seine wasserhaltige Verbindung bei 100° C. kein Wasser verliert.

I. 0,3454 Grm. Substanz gaben 0,0798 Grm. Stickstoff, entsprechend 23,1 pC. N = 62,15 pC. Kreatinin.

II. 0,3531 Grm. wurden in Wasser unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure gelöst und in einer Platinschale mit kohlensaurem Natron in der Siedhitze gefällt. Es wurden erhalten 0,0801 Grm. ZnO = 18,2 pC. Zn.

*) Journ. f. pract. Chemie LXXXII, 176.

III. Im Filtrat von II. wurde das Chlor bestimmt und 0,2807 Grm. AgCl erhalten = 19,65 pC. Cl.

IV. 0,4318 Grm. gaben 0,098 Grm. ZnO = 18,21 pC. Zn.

V. 0,3588 Grm. gaben 0,2831 Grm. AgCl = 19,5 pC. Cl.

VI. 0,617 Grm. von einer anderen Darstellung gaben 0,137 Grm. ZnO = 17,82 Zn.

Diese Bestimmungen führen zu der von **Heintz** aufgestellten Formel: $C_8H_7N_3O_2ZnCl$.

	Berechnet		Gefunden				Heintz im Mittel
Kreatinin	113	62,44	62,15	—	—	—	—
Zink	32,5	17,97	—	18,2*)	18,21*)	17,82	17,81
Chlor	35,5	19,59	—	19,65	19,5	—	19,16
	181,0	100,00.					

Loebe sagt nun in der oben citirten Abhandlung über die Darstellung seiner Verbindung Folgendes: „Sehr rein „und schön ausgebildet erhielt ich Krystalle dieser Verbin„dung, indem ich eine nicht zu verdünnte alkoholische Lö„sung von Kreatinin mit der Chlorzinklösung vorsichtig fällte „und den Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure in der „Wärme auflöste; nach dem Erkalten hatten sich die Kry„stalle in grofsen sternförmig gruppirten vierseitigen Nadeln „mit schiefer Endfläche abgeschieden.

„Um hierbei einen Verlust an Substanz möglichst zu „umgehen, verfährt man am besten so, dafs man eine Portion „des Niederschlags in reiner Salzsäure unter Zusatz von

*) Das zu diesen beiden Zinkbestimmungen dienende Kreatininchlorzink war aus alkoholischer Lösung mit einem ziemlichen Ueberschufs von Chlorzink gefällt, und hatte zur vollständigen Ausscheidung 24 Stunden gestanden. Es scheint unter diesen Umständen etwas ZnCl mechanisch mit niedergerissen zu werden, worin der bei der Analyse gefundene kleine Ueberschufs von Zn seinen Grund haben wird, da das gewogene ZnO sich bei der Prüfung als chemisch rein, vollkommen frei von Alkali zeigte. — Schon aus diesem Grunde mufs man daher bei der quantitativen Kreatininbestimmung mit ZnCl einen Ueberschufs des letzteren sorgfältigst vermeiden.

„Alkohol bei mäfsiger Wärme auflöst und dann von dem „übrigen Niederschlag so viel dazu bringt, bis sich derselbe „nicht mehr auflöst; nach dem Erkalten krystallisirt das „Kreatininchlorzink in den erwähnten Nadeln aus.

„Diese Krystalle sind wirklich Kreatininchlorzink, wie „ich mich durch Versuche über ihre Löslichkeit, sowie durch „einige Chlorbestimmungen überzeugt habe."

Aus seinen Analysen leitet nun Loebe für das Kreatininchlorzink die Formel

$$C_8H_7N_3O_2ZnCl + HO$$
$$= C_8H_7N_3O_2ClH + ZnO$$

ab. Nach dieser Formel hätte aber die Verbindung folgende procentische Zusammensetzung :

Kreatinin	59,47 pC.
Zink	17,10 „
Chlor	18,68 „
Wasser	4,75 „
	100,00.

Das aus wässeriger oder weingeistiger Lösung gefällte Kreatininchlorzink hat jedoch diese von Loebe angegebene Zusammensetzung nicht, sondern entspricht, wie die Analysen von Heintz und mir zur Genüge zeigen, der Formel $C_8H_7N_3O_2ZnCl$.

Ich versuchte darauf die von Loebe oben angegebene Darstellungsmethode. Eine gröfsere Menge von chemisch reinem Kreatininchlorzink, aus einer alkoholischen Lösung von reinem Kreatinin gefällt, wurde genau nach Loebe's und Lehmann's Vorschrift behandelt. Einen Theil des Niederschlags löste ich in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Alkohol auf und fügte dieser Lösung so lange von der Verbindung hinzu, bis selbst nach längerem gelindem Erwärmen ein Theil ungelöst zurückblieb. Aus der warm filtrirten Lösung schied sich beim Erkalten und längerem Stehen nur ein sehr geringer Theil in leichten Nadeln und Nadelgruppen

aus, die nach 24 Stunden gesammelt, mit Alkohol gründlich gewaschen und bei 100° getrocknet zur Chlor- und Zinkbestimmung benutzt wurden.

0,392 Grm. gaben 0,0879 Grm. ZnO und 0,3119 Grm. AgCl, woraus sich 17,99 pC. Zn und 19,66 pC. Cl berechnet. Die Formel $C_8H_7N_3O_2ZnCl$ verlangt 17,97 pC. Zn und 19,59 pC. Cl, während die von Loebe und Lehmann angenommene Zusammensetzung $C_8H_7N_3O_2ClH + ZnO$ 17,1 pC. Zn und 18,68 pC. Cl erfordert.

Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dafs die nach dieser Methode dargestellte, in Nadeln krystallisirte Verbindung dieselbe Zusammensetzung hat, wie das aus weingeistiger Lösung mit Chlorzinklösung direct gefällte Kreatininchlorzink.

Die von diesen Krystallen abfiltrirte Lösung setzte nach weiteren 24 Stunden keine Krystalle mehr ab; ich versetzte sie daher mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron, denn Lehmann sagt in seinem Handbuche, zweite Auflage, Seite 117: „Scheiden sich beim Erkalten noch keine „sternförmig gruppirte Nadeln aus, so wird diefs auf Zusatz „von essigsaurem Natron geschehen". Essigsaures Natron bewirkt in der That sogleich eine krystallinische Ausscheidung, und zwar durch Umsetzung der in Lösung befindlichen Verbindung, denn wie ich unten zeigen werde, enthält die Lösung von Kreatininchlorzink in Salzsäure nicht unverändertes Kreatininchlorzink ($C_8H_7N_3O_2ZnCl$), sondern salzsaures Kreatininchlorzink ($C_8H_7N_3O_2ClH + ZnCl$), eine in Wasser überaus leicht lösliche Verbindung, aus deren wässeriger Lösung essigsaures Natron sogleich Kreatininchlorzink fällt.

Auch diese aus der salzsauren Lösung durch essigsaures Natron zur Ausscheidung gebrachte Verbindung hat nach meinen Bestimmungen die von Loebe angegebene Zusammensetzung nicht.

0,7134 Grm. gaben nach dem Trocknen bei 100° C. 0,1605 Grm. ZnO und 0,5678 Grm. AgCl, woraus sich 18,05 pC. Zn und 19,67 pC. Cl berechnet, ein Gehalt, wie ihn die alte Formel $C_8H_7N_3O_2ZnCl$ verlangt.

5. Salzsaures Kreatininchlorzink. — Kreatininchlorzink löst sich in etwas überschüssiger Salzsäure in beträchtlicher Menge auf, ohne dafs sich beim Erkalten etwas ausscheidet. Verdampft man diese Lösung bis zur Syrupconsistenz, so beginnt nach längerem Stehen die Krystallisation. Es bilden sich wasserhelle Krystalle von grofser Schönheit, die oft eine beträchtliche Gröfse erreichen. Schon Dessaignes hat die Bildung dieser Krystalle aus der syrupdicken Lösung des Kreatininchlorzinks in Salzsäure beobachtet, und nach seinen Chlorbestimmungen ist die Verbindung salzsaures Kreatininchlorzink von der Formel $C_8H_7N_3O_2ClH + ZnCl$.

Ich kann diese Angaben von Dessaignes vollkommen bestätigen; das salzsaure Kreatinin kann sich wie das reine Kreatinin mit dem Chlorzink verbinden. Die Verbindung ist in Wasser und Weingeist überaus leicht löslich und schiefst aus der syrupdicken Lösung in grofsen wasserhellen Krystallen oder Krystallmassen an. Versetzt man die wässerige Lösung dieser Verbindung mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron, so scheidet sich, wie schon oben bemerkt, sogleich Kreatininchlorzink in deutlichen Krystallgruppen aus.

0,372 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung gaben 0,4915 Grm. AgCl.

0,6336 Grm. gaben 0,1182 Grm. ZnO und 0,8414 Grm. AgCl.

Diese Analysen führen zu der Formel $C_8H_7N_3O_2ClH + ZnCl$.

	Berechnet		Gefunden	
C_8	48	—	—	—
H_8	8	—	—	—
N_3	42	—	—	—
O_2	16	—	—	—
Cl_2	71	32,64	32,66	32,84
Zn	32,5	14,94	—	14,97
	217,5.			

Ob das salzsaure Kreatinin eine ähnliche Verbindung mit dem Chlorcadmium eingeht, wie zu vermuthen, habe ich vor der Hand noch nicht untersucht.

Wiesbaden, im August 1861.

Ueber die Bildung der Bernsteinsäure aus Leuchtgas; von *A. Geuther*.

Vor einiger Zeit hat Simpson*) Versuche veröffentlicht, die zum Zweck hatten, das *Leuchtgas* in *Bernsteinsäure* zu verwandeln. Wenn sich nämlich das Elaylchlorür, -bromür oder -jodür in die entsprechende Cyanverbindung verwandeln liefse, und wenn diese auf analoge Weise durch Kalilauge zersetzt werden könnte, wie das Cyanäthyl, so müfste eine Säure von der Zusammensetzung der Bernsteinsäure, also möglicherweise sie selbst erhalten werden. Unbekannt mit jenen Versuchen und von denselben Schlüssen geleitet, bin ich wie Simpson zu dem Resultat gelangt, dafs mit Hülfe des Cyanelayls das Leuchtgas wirklich in Bernsteinsäure verwandelt wird; es können daher die im Folgenden mitgetheilten Versuche als Bestätigung des von Simpson zuerst erhaltenen Resultates dienen.

Simpson benutzte zu seinen Versuchen Elaylbromür; ich wandte zunächst das Elaylchlorür an. 4 Grm. desselben wurden mit 7 Grm. Cyankalium und mit Alkohol in ein Rohr eingeschlossen und einen Tag lang im Wasserbade erhitzt. Zur Vollendung der an der Chlorkaliumbildung erkennbaren Einwirkung wurde das Rohr während eines Tages auf 150°

*) Diese Annalen CXVIII, 373.

erwärmt, darnach geöffnet, der Alkohol, welcher das Cyanelayl gelöst enthalten mufste, abgegossen und aus einer Retorte im Wasserbade destillirt. Mit dem Alkohol ging noch unzersetztes Elaylchlorür über, das durch Wasser leicht abgeschieden werden konnte. Der flüchtige Retortenrückstand wurde nun bei steigender Temperatur mit eingesenktem Thermometer überdestillirt. Zuerst kam Wasser, dann, indem das Thermometer bis auf 160° stieg, ein gelbliches Oel vom Geruche des Cyanäthyls. Dasselbe war schwerer als Wasser und ziemlich leicht löslich in demselben. Als zu seiner wässerigen Lösung Kalilauge gefügt und im Wasserbade erhitzt wurde, trat reichliche Ammoniakentwickelung ein. Als dieselbe vorüber war, also die Zersetzung als beendigt angesehen werden konnte, wurde mit Salzsäure übersättigt, vorsichtig zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Derselbe schied zuerst einige Krystalle von Chlorkalium ab, bei weiterem Verdunsten aber solche, die alle Eigenschaften der *Bernsteinsäure* zeigten. Nicht viel über 100° erwärmt begannen sie sich zu verflüchtigen, schmolzen bei 180°; ihr Dampf eingeathmet bewirkte starkes Kratzen im Kehlkopf und Hustenreiz. Mit Ammoniak neutralisirt fällten sie Eisenoxydsalze hellbraun gallertartig; mit Ammoniak übersättigt veränderten sie eine Chlorcalciumlösung nicht, eine Chlorbaryumlösung wurde dann aber, vorzüglich rasch beim Erwärmen, krystallinisch gefällt; in verdünnteren Lösungen schied Alkohol einen anfangs flockigen, allmälig krystallinisch werdenden Niederschag aus. Alles diefs zeigt die Identität der erhaltenen Krystalle mit Bernsteinsäure.

Die Umsetzung des Elaylbromürs mit Cyankalium auf die nämliche Weise gelingt viel leichter, als die des Chlorürs. Es genügt eine zweitägige Behandlung der Röhren im Wasserbade, um vollständige Umsetzung herbeizuführen; die Einwirkung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Zur Darstellung der Bernsteinsäure ist es nicht nöthig, das in der Retorte nach der Abdestillation des Alkohols bleibende, in der Wärme flüssige, in der Kälte krystallinisch erstarrende, braun gefärbte Elaylcyanür zu destilliren und es so zu reinigen; es kann sogleich in Wasser gelöst und mit Kalilauge gekocht werden. Die dann erhaltene Bernsteinsäure ist braun gefärbt, kann aber leicht durch Kochen mit Chlorwasser weifs erhalten werden. Die Ausbeute scheint die berechnete zu sein. Es ist wohl denkbar, dafs man dereinst sich dieses Verfahrens zur Darstellung der Bernsteinsäure im Grofsen bedienen wird.

Laboratorium in Göttingen, August 1861.

Ueber krystallisirte wolframsaure Salze, insbesondere über künstlichen Wolfram;

von *A. Geuther* und *E. Forsberg.*

Durch Zusammenschmelzen von wolframsaurem Natron mit einem Ueberschufs von Chlorcalcium oder Chlorblei kann man, wie die von Manrofs*) unter Wöhler's Leitung angestellten Versuche gezeigt haben, die wolframsauren Salze dieser Basen ganz in der Form krystallisirt erhalten, die sie bei ihrem natürlichen Vorkommen als Scheelit und Scheelbleierz besitzen. Zur Darstellung anderer wolframsaurer Salze im krystallisirten Zustande haben wir uns im Allgemeinen derselben Methode bedient, dabei jedoch gefunden,

*) Diese Annalen LXXXI, 243 und LXXXII, 356.

dafs zur Erzeugung gröfserer Krystalle ein Zusatz von Kochsalz nothwendig ist, welcher, indem derselbe die sich umsetzenden Salze verdünnt, jene günstige Wirkung äufserst. Aufser der *Baryt-*, *Magnesia-*, *Zink-* und *Cadmiumoxyd*verbindung haben wir die *Mangan-* und *Eisenoxydul*verbindungen, sowie *gemischte Salze* dieser beiden letzteren, welche, wie bekannt, in der Natur als „Wolfram" krystallisirt vorkommen, dargestellt. Bei Anwendung veränderlicher Mengen von Mangan- und Eisenchlorür gelingt es leicht, die verschiedenen *natürlichen Wolframarten* meist in *sehr schönen grofsen* Krystallen zu erhalten. Da die Mangan- und Eisenmenge in ihnen stets einem bestimmten einfachen stöchiometrischen Verhältnifs entspricht, so sind diese gemischten Salze als wahre Doppelsalze zu betrachten.

In Bezug auf die Krystallgestalt hat sich ergeben, dafs das Baryt-, Magnesia-, Zinkoxyd- und wahrscheinlich auch das Cadmiumoxydsalz dem Kalk- und Bleisalz isomorph sind, also *dimetrisch* krystallisiren, das Mangan- und Eisensalz aber, sowie die Doppelsalze der letzteren, völlig die Form des natürlichen Wolframs besitzen, also *orthorhombisch* krystallisirt erscheinen.

Zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen krystallisirten Verbindungen wurden die betreffenden Salzmengen in einem bedeckten Porcellantiegel, der in einem mit Magnesia halb gefüllten hessischen Tiegel stand, im Windofen zusammengeschmolzen und darin langsam erkalten gelassen; nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser bleiben die Krystalle zurück. Zur Analyse wurden dieselben je nach Bedürfnifs mit concentrirter Salpetersäure oder Königswasser in der Hitze aufgeschlossen, die Lösung der Basen abfiltrirt, die Wolframsäure in Ammoniak gelöst und wenn hierbei ein unlöslicher Rückstand blieb derselbe durch erneute Behandlung mit Säure völlig zersetzt. Das Eisen wurde vom Mangan

durch essigsaures Natron getrennt, die Wolframsäure nach dem Glühen des Ammoniaksalzes gewogen.

1. *Wolframsaurer Baryt* : BaO, WoO^3.

Angewandt wurden : 2 Thl. wolframsaures Natron, 7 Thl. Chlorbaryum und 4 Thl. Kochsalz.

Farblose grofse Octaëder, ganz vom Aussehen des Kalksalzes, durch kochende concentrirte Salpetersäure aufschliefsbar.

0,332 Grm. Substanz lieferten 0,197 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1294 Grm. Baryt und 0,1965 Grm. Wolframsäure.

	Berechnet	Gefunden
BaO	39,8	39,0
WoO^3	60,2	59,2.

2. *Wolframsaure Magnesia* : MgO, WoO^3.

Angewandt : 1 Thl. wolframsaures Natron, 2 Thl. Chlormagnesium und 2 Thl. Kochsalz.

Grofse, bis 4^{mm} lange farblose octaëdrische und säulenförmige Krystalle, durch concentrirte Salpetersäure allmälig in der Hitze zersetzbar.

0,503 Grm. Substanz lieferten 0,202 Grm. $2MgO, PO^5 = 0,07279$ Grm. MgO.

	Berechnet	Gefunden
MgO	14,7	14,5
WoO^3	85,3	—

3. *Wolframsaures Zinkoxyd.*

Durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. wolframsaurem Natron, 2 Thl. Chlorzink und 2 Thl. Kochsalz erhalten. Farblose quadratische Säulen mit Octaëderflächen.

4. *Wolframsaures Cadmiumoxyd.*

Durch Zusammenschmelzen von 4 Thl. wolframsaurem Natron, 11 Thl. Chlorcadmium und 16 Thl. Kochsalz erhalten. Farblose, wenig gut ausgebildete, zerfressen aussehende Krystalle.

5. *Wolframsaures Manganoxydul* : MnO, WoO^3.

Angewandt wurden : 1 Thl. wolframsaures Natron, 2 Thl. Chlormangan und 2 Thl. Kochsalz.

Schöne hellgranatbraune, bis 2^{mm} lange, dicke, stark glänzende Krystalle des orthorhombischen Systems.

Aufserdem finden sich noch gelbe nadelförmige Krystalle vorzüglich in der Kochsalzmasse, während die erst erwähnten den Boden des Tiegels bedecken. Dieselben besitzen, ebenso wie die durch Zusammenschmelzen von 5 Thl. wolframsauren Natrons mit 1 Thl. Chlormangan (also einer zur gegenseitigen Zersetzung genau ausreichenden Salzmenge) und 16 Thl. Kochsalz entstehenden schmutzig-gelbgrün aussehenden Nadeln, die Zusammensetzung der ersteren :

a. dicke braune Krystalle : 0,240 Grm. Substanz lieferten 0,059 Grm. Mn^3O^4 = 0,0549 Grm. MnO und 0,183 Grm. WoO^3.

b. gelbe Krystalle : 0,192 Grm. Substanz lieferten 0,047 Grm. Mn^3O^4 = 0,0438 Grm. MnO und 0,149 Grm. WoO^3.

c. grüne Krystalle : 0,3885 Grm. Substanz lieferten 0,094 Grm. Mn^3O^4 = 0,0874 Grm. MnO.

		Gefunden		
	Berechnet	a.	b.	c.
MnO	23,5	22,9	22,9	22,5
WoO^3	76,5	76,2	77,0	—

Das Pulver der braunen Krystalle ist *dunkelcanariengelb*, das spec. Gew. derselben 6,7.

6. *Wolframsaures Eisenoxydul* : FeO, WoO^3.

Angewandt : 1 Thl. wolframsaures Natron, 2 Thl. Eisenchlorür *) und 2 Thl. Kochsalz.

*) Dasselbe kann man leicht in gröfserer Menge rein erhalten, wenn man eine neutrale Eisenchlorürlösung über freiem Feuer in einer Porcellanschale möglichst rasch zur Trockene einkocht, die erhaltene etwas oxydirte Masse mit dem gleichen Volumen Salmiak zusammenreibt und damit Kochfläschchen von etwa 5 Unzen

Dunkelschwarze bis 3^{mm} lange und dicke, undurchsichtige, stark glänzende unmagnetische Krystalle von der Form des natürlichen Wolframs. Ihr Pulver ist *dunkelviolettbraun*, ihr spec. Gewicht 7,1.

0,912 Grm. Substanz gaben 0,246 Grm. Fe^2O^3 = 0,2214 Grm. FeO und 0,689 Grm. Wolframsäure.

	Berechnet	Gefunden
FeO	23,7	24,3
WoO^3	76,3	75,7.

7. *Doppelsalze von wolframsaurem Manganoxydul und wolframsaurem Eisenoxydul.*

Fast alle diese Verbindungen entsprechen ihrer Zusammensetzung nach natürlich vorkommenden Wolframarten. Je manganreicher dieselben sind, desto heller von Farbe, desto mehr braun erscheinen sie, je eisenreicher desto dunkler. Dasselbe gilt von ihrem Pulver. Alle sind mehr oder weniger braun durchscheinend. Ihr spec. Gewicht liegt zwischen dem des reinen Mangansalzes und dem des reinen Eisensalzes.

I. 7 (MnO, WoO^3) + FeO, WoO^3. — Angewandt: 4 Thl. wolframsaures Natron, 7 Thl. Chlormangan, 1 Thl. Eisenchlorür und 8 Thl. Kochsalz.

Kleine, braun bis schwarz erscheinende Krystalle. Pulver *hellbraun*. Entsprechen wahrscheinlich den von Rammels-

---

Inhalt füllt. Dieselben werden auf einem eisernen Ring über freiem Feuer erhitzt, wobei unter Weggang von Wasser zunächst eine leicht schmelzende dünnflüssige, in der Hitze dunkelbraun aussehende Doppelverbindung entsteht, welche bei stärkerem Feuer ihren Salmiakgehalt verliert und geschmolzenes Eisenchlorür zurückläfst, welches nach dem Erkalten grofskrystallinisch erstarrt und eine gelbgraue Farbe besitzt. Der Oxydgehalt des Eisenchlorürs wird zum Theil durch den Salmiak reducirt, zum Theil als Chlorid verflüchtigt. Anstatt des Glases kann man sich hierbei nicht, wie beim Chlormagnesium oder Chlormangan, der porösen hessischen Schmelztiegel bedienen.

berg*) analysirten Wolframkrystallen von *Schlackenwalde*, welche schwer von der Gangart zu befreien waren und defshalb auch wohl mehr Basis lieferten.

0,419 Grm. Substanz gaben 0,096 Grm. Mn^3O^4 = 0,0893 Grm. MnO und 0,014 Grm. Fe^2O^3 = 0,0126 Grm. FeO.

	Berechnet	Gefunden	Rammelsberg
7 MnO	20,5	21,3	23,1
1 FeO	3,0	3,0	5,4
8 WoO^3	76,5	—	—

II. 2 (MnO, WoO^3) + FeO, WoO^3. — Angewandt: 2 Thl. wolframsaures Natron, 3 Thl. Chlormangan, 1 Thl. Eisenchlorür und 8 Thl. Kochsalz.

Schwarze Krystalle; Pulver *cacaobraun*. Von ihrer Zusammensetzung ist in der Natur noch kein Wolfram gefunden.

0,708 Grm. Substanz lieferten 0,126 Grm. Mn^3O^4 = 0,1172 Grm. MnO und 0,061 Grm. Fe^2O^3 = 0,0549 Grm. FeO.

	Berechnet	Gefunden
2 MnO	15,6	16,6
1 FeO	7,9	7,8
3 WoO^3	76,5	—

III. 2(MnO, WoO^3) + 3(FeO, WoO^3). — Angewandt: 1 Thl. wolframsaures Natron, 1 Thl. Chlormangan, 1 Thl. Eisenchlorür und 2 Thl. Kochsalz.

Grofse, 5 bis 6^{mm} lange**), dunkele, an den Kanten bräunlich durchscheinende Krystalle; zuweilen treten Zwillingsformen auf. Ihr Pulver ist *violettbraun*; ihr spec. Gew. = 7,0.

0,961 Grm. Substanz lieferten 0,099 Grm. Mn^3O^4 = 0,092 Grm. MnO und 0,154 Grm. Fe^2O^3 = 0,1386 Grm. FeO.

	Berechnet	Gefunden
2 MnO	9,4	9,6
3 FeO	14,2	14,4
5 WoO^3	76,4	—

*) Vgl. dessen Mineralchemie, Seite 309.

**) Selbst bei Anwendung von nur 1 Grm. wolframsaurem Natron.

Diese Verbindung entspricht keinem in der Natur vorkommenden Wolfram; der Wolfram von *Zinnwald* entspricht dem umgekehrten Mangan- und Eisenverhältnifs:

$$3\,(MnO, WoO^3) + 2\,(FeO, WoO^3).$$

Wendet man bei gleichbleibender Eisen- und Manganchlorürmenge so viel wolframsaures Natron an, dafs die Säure derselben hinreicht, das Eisen und Mangan zu sättigen, also auf 1 Thl. Eisenchlorür, 1 Thl. Manganchlorür und 6 Thl. Kochsalz 5 Thl. wolframsaures Natron, so erhält man braune blätterige Krystalle vom Aussehen des Eisenrahms. Werden dieselben mit einer gleichen Menge von jedem Chlorid (des Mangans und Eisens) umgeschmolzen, so erhält man gröfsere compacte kurze schwarze Krystalle, welche eisenreicher und manganärmer sind und ihrer Zusammensetzung nach nahe mit einem von Schaffgotsch analysirten Wolfram aus *Limoges* und einem von Berzelius analysirten aus *Cumberland**) übereinstimmen. Sie besitzen die Zusammensetzung: $MnO, WoO^3 + 3(FeO, WoO^3)$.

0,739 Grm. Substanz lieferten 0,061 Grm. Mn^3O^4 = 0,0567 Grm. MnO und 0,147 Grm. Fe^2O^3 = 0,1323 Grm. FeO.

	Berechnet	Gefunden	Schaffgotsch	Berzelius
1 MnO	5,8	7,6	6,05	5,7
3 FeO	17,8	17,9	17,95	18,0
4 WoO^3	76,4	—	—	—

Aus dem Vorhergehenden folgt, dafs die Wolframsäure gröfsere Verwandtschaft zum Eisenoxydul als zum Manganoxydul hat.

IV. $MnO, WoO_3 + 4(FeO, WoO^3)$. — Angewandt: 2 Thl. wolframsaures Natron, 3 Thl. Eisenchlorür, 1 Thl. Chlormangan und 8 Thl. Kochsalz.

---

*) Rammelsberg, Mineralchemie, Seite 307.

Nicht sehr grofse, stark glänzende, dunkelbraun durchscheinende Krystalle, manchmal Zwillinge. Pulver *dunkelbraun*. Es entspricht dem Wolfram von *Ehrenfriedersdorf* und dem von *Neudorf* am Harz, nach Analysen von Kerndt*).

0,982 Grm. Substanz lieferten 0,052 Grm. Mn^3O^4 = 0,0484 Grm. MnO, 0,210 Grm. Fe^2O^3 = 0,189 Grm. FeO und 0,744 Grm. WoO^3.

			Kerndt	
	Berechnet	Gefunden	Ehrenfriedersdorf	Neudorf
1 MnO	4,7	4,9	4,96	4,8
4 FeO	19,0	19,3	19,16	19,2
5 WoO^3	76,3	75,8	—	—

V. $MnO, WoO^3 + 7 (FeO, WoO^3)$. — Angewandt: 4 Thl. wolframsaures Natron, 7 Thl. Eisenchlorür, 1 Thl. Manganchlorür und 8 Thl. Kochsalz.

Ziemlich grofse dunkele Krystalle; Pulver *dunkeler braun* als das der vorigen Verbindung.

Ihre Zusammensetzung stimmt nahe mit einem von Rammelsberg analysirten Wolfram von *Neudorf*.

0,520 Grm. Substanz lieferten 0,017 Grm. Mn^3O^4 = 0,0158 Grm. MnO und 0,126 Grm. Fe^2O^3 = 0,1134 Grm. FeO.

	Berechnet	Gefunden	Rammelsberg
1 MnO	2,9	3,0	3,5
7 FeO	20,7	21,8	20,2
8 WoO^3	76,4	—	—

Da die sonst gewöhnlich isomorphen Basen: Kalk, Magnesia, Manganoxydul und Eisenoxydul in ihrer Verbindung mit Wolframsäure Salze liefern, deren Krystallformen nicht auf einander bezogen werden können, so war es interessant, zu versuchen, ob nicht Doppelsalze dieser beiden Arten herzustellen seien, ob nicht etwa ein *Dimorphismus* hier vorhanden sein könne. Wir haben defshalb in den verschiedensten Verhältnissen (1 bis 6 Aeq. des einen Chlorürs mit 1 Aeq. des anderen) Chlorcalcium und Chloreisen, Chlorcalcium

*) Rammelberg, Mineralchemie, Seite 807.

und Chlormangan, Chlormagnesium und Chlormangan zusammen angewandt, aber immer getrennte Krystalle der einfachen Salze erhalten. Die weifse Farbe des Kalksalzes war meist nur ganz wenig gelblich geworden, bei Gegenwart von viel Eisen gelb bis gelbroth, wie häufig der natürliche Scheelit zeigt, aber offenbar wurde diefs durch einen nur geringen Eisengehalt verursacht. Da bei allen diesen Versuchen nur sehr kleine Krystalle erhalten wurden, so war es unmöglich sie von einander zu trennen, um sie analysiren zu können. Danach scheint es, als ob die Annahme einer Dimorphie beim Wolfram unzulässig sei.

Wir haben weiter versucht, ein krystallisirtes wolframsaures Chromoxyd darzustellen, indem wir 3 Thl. wolframsaures Natron, 1 Thl. violettes Chromchlorid und 10 Thl. Chlornatrium zusammenschmolzen, haben dabei aber stets amorphe, manchmal grüne, meist braune, in Königswasser unlösliche Pulver erhalten, von denen die letzteren Wolfram und Chrom enthielten. Als wir ein Gemenge von 1 Thl. Chromchlorid, 1 Thl. Chlormagnesium und 4 Thl. wolframsaurem Natron zusammenschmolzen, wurden 3 bis 4^{mm} lange, durch einen geringen Chromgehalt gelbbraun bis prächtig violett gefärbte durchsichtige Krystalle des Magnesiumsalzes neben kleinen rhomboëdrischen grünen Krystallen, sehr wahrsein Chromoxyd, erhalten. Bei allen den Versuchen mit Chromchlorid erschienen im hessischen Tiegel oberhalb und zu Seiten des Porcellantiegels sehr lange (bis 18^{mm}), äufserst dünne, biegsame, rothbräunlich gefärbte durchsichtige Krystalle, die sich als wolframsaure Magnesia mit Spuren von Chrom zu erkennen gaben und deren Entstehung offenbar an die Bildung von flüchtigem Wolframacichlorid (durch Umsetzen von violettem Chromchlorid und wolframsaurem Natron unter Chromoxydbildung entstanden) geknüpft ist, das sich mit der den Porcellantiegel umgebenden Magnesia oder mit Dämpfen von

Chlormagnesium bei Gegenwart von Luft oder Feuchtigkeit umsetzte.

Schliefslich erwähnen wir noch eines Versuchs, das *wolframsaure Silberoxyd* krystallisirt zu erhalten. Es wurden 2 Th. wolframsaures Natron, 7 Th. Chlorsilber und 8 Th. Kochsalz zusammengeschmolzen. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser und nachherigem Lösen des überschüssigen Chlorsilbers durch Ammoniak blieb ein Rückstand von metallischem Silber und nur wenig eines unter dem Mikroscop aus nur unvollständig ausgebildeten farblosen Krystallen bestehenden Pulvers, welches Silber und Wolframsäure enthielt. Als salpetersaures Silberoxyd und wolframsaures Natron zusammengeschmolzen wurden, resultirte krystallinisches metallisches Silber; die durch Wasser erhaltene Lauge war alkalisch und enthielt nur wolframsaures Natron.

Laboratorium in Göttingen, August 1861.

Ueber Brombuttersäure und eine von derselben sich ableitende neue Säure;

von *C. Friedel* und *V. Machuca* *).

Bekanntlich hat Wurtz (diese Annalen CVII, 197) durch die Oxydation des Amylglycols eine Säure $C_4H_8O_3$ erhalten,

*) Compt. rend. LII, 1027. Ueber Brombuttersäure und die daraus entstehende Säure $C_4H_8O_3$ vgl. Borodine (diese Annalen CXIX, 121), Gorup-Besanez und Klincksieck (daselbst CXVIII, 248) und Naumann (daselbst CXIX, 115). Die Einwirkung des Broms auf die Buttersäure hat auch R. Schneider (Berl. Acad. Ber. 1861, 501; ausführlicher Pogg. Ann. CXIII, 169) mit folgenden

welche er als *Butylmilchsäure* (*Butylactinsäure*) bezeichnete und als die dem Butylglycol entsprechende Milchsäure be-

---

Resultaten untersucht. ***Monobrombuttersäure*** erhält man durch drei- bis vierstündiges Erhitzen eines Gemisches von 1 Aeq. Buttersäure und 2 Aeq. Brom in starken zugeschmolzenen Röhren auf 140 bis 150°; zweckmäfsig wendet man die Buttersäure etwas überschüssig, 2 Vol. Buttersäure auf 1 Vol. Brom, an. Nach beendeter Reaction entweicht bei dem Oeffnen der (möglichst abzukühlenden) Röhre Bromwasserstoffsäure mit Heftigkeit; in der Röhre bleibt ein dunkelweingelbes dünnes Oel, Monobrombuttersäure mit überschüssig angewendeter Buttersäure und zurückgehaltenem Bromwasserstoff, welche Beimischungen, als leichter löslich in Wasser, durch wiederholtes Schütteln des Products mit Wasser beseitigt werden können. Die Monobrombuttersäure, von hierbei aufgenommenem Wasser durch längere Behandlung mit trockenem Chlorcalcium befreit, ist eine schwachgelbliche, durchdringend und der Buttersäure ähnlich riechende Flüssigkeit von 1,54 spec. Gew.; sie ergab 28,75 pC. C, 4,30 H, 47,48 Br (es berechnen sich für $C_4H_7BrO_2$ 28,74 pC. C, 4,19 H, 47,91 Br, 19,16 O); sie beginnt schon wenig über 100° sich zu zersetzen; sie nimmt bis zu 20 pC. Wasser auf und wird dabei dünnflüssiger; sie löst sich in 14,5 bis 15 Th. Wasser, leichter in Alkohol und Aether, auch in Schwefelsäurehydrat schon in der Kälte, aus welcher Lösung sie durch Wasser unverändert abgeschieden wird. Beim Kochen mit Ammoniak entstehen Bromammonium und eine Säure, nach Schneider's Vermuthung Amidobuttersäure. Die Salze der Monobrombuttersäure krystallisiren gleich denen der Buttersäure im Allgemeinen schwierig und nicht schön; die meisten sind in Wasser löslich, besonders leicht die Alkalisalze, weniger leicht die mit schwerer metallischer Basis. Genauer untersuchte Schneider das Bleisalz (durch Fällen einer neutralen Lösung des Kalisalzes mit Bleizucker als weifser, sofort zu einer zähen klebrigen Masse zusammenballender Niederschlag erhalten; das im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab 17,39 pC. C, 2,77 H, 28,61 Br, 38,19 Pb, es berechnen sich für $C_4H_6BrPbO_2$ 17,79 pC. C, 2,89 H, 29,00 Br, 38,46 Pb, 11,86 O), das Silbersalz (aus dem Kalisalz durch salpetersaures Silber als weifser voluminöser krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet 39,92 pC. Ag ergab, während sich für $C_4H_6BrAgO_2$ 39,41 berechnen; bei dem Kochen dieses Silbersalzes mit Wasser scheidet sich sofort Bromsilber aus und eine Säure, nach Schneider

trachtete. Diese Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie Städeler's Acetonsäure (Chem. Centr. 1853, 433), welche

---

wohl Butylmilchsäure $C_4H_8O_3$, bildet sich) und die Aethylverbindung (diese scheidet sich aus einer Mischung von 4 Th. Monobrombuttersäure, 2 bis 3 Th. Weingeist und $1^1/_2$ Th. concentrirter Schwefelsäure bald als schwere ölige Schichte ab, wird durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung und dann mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und fractionirte Destillation im Kohlensäurestrom gereinigt; das zwischen 178 und 190° Uebergegangene war eine farblose, dem Buttersäureäther ähnlich durchdringend riechende, bei etwa 185° siedende Flüssigkeit von 1,33 spec. Gew. bei 15°, welche 36,72 pC. C, 5,73 H, 40,52 Br ergab; für $C_6H_{11}BrO_2$ berechnen sich 36,92 pC. C, 5,64 H, 41,03 Br, 16,41 O). — *Dibrombuttersäure* wird erhalten durch 6- bis 8stündiges Erhitzen eines Gemisches von 1 Aeq. Buttersäure und 4 Aeq. Brom in starken zugeschmolzenen Röhren auf 150 bis 160° (auch durch 3stündiges Erhitzen von 1 Aeq. Monobrombuttersäure mit 2 Aeq. Brom auf etwa 150°); die nach vorsichtigem Oeffnen der Röhren, wo Bromwasserstoff mit gröfster Heftigkeit entweicht, darin bleibende hellbraune Flüssigkeit giebt, so wie für die Monobrombuttersäure angegeben gereinigt, die Dibrombuttersäure als eine klare gelbe dickölige, eigenthümlich aromatisch und von der Monobrombuttersäure verschieden riechende Flüssigkeit von 1,97 spec. Gew. (sie ergab 19,30 pC. C, 2,86 H, 64,10 Br; für $C_4H_6Br_2O_2$ berechnen sich 19,51 pC. C, 2,44 H, 65,04 Br, 13,01 O); sie löst sich in 30 bis 31 Th. Wasser, zersetzt sich auch schon unter ihrem Siedepunkt. Bei der Behandlung der Dibrombuttersäure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erfolgt allmälig völlige Lösung unter Regeneration von Buttersäure. Im krystallisirten Zustande liefs sich die Dibrombuttersäure nicht erhalten; sie scheint mit Cahours' Bromotriconsäure (diese Ann. LXIV, 355) nur isomer, nicht identisch zu sein. Die Salze der Dibrombuttersäure sind denen der Monobrombuttersäure ähnlich und krystallisiren auch nur schwierig; sie wurden noch nicht näher untersucht. — Schneider hat endlich noch versucht, die *Tetrabrombuttersäure* darzustellen. Bei 20- bis 24stündigem Erhitzen von 1 Aeq. Dibrombuttersäure mit 4 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 150 bis 180° findet Einwirkung statt; beim Oeffnen der Röhren entweichen Ströme von Bromwasserstoffgas, und aus der zurückbleibenden zähflüssigen Masse, die noch etwas Brom enthielt, schieden sich nach einiger Zeit lange, in Alkohol und in Aether

durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf ein Gemische von Aceton und Cyanwasserstoffsäure entsteht. Es fragt sich, ob diese beiden Säuren identisch oder nur isomer sind; im Falle die Identität nachgewiesen wäre, würde sich, abgesehen von dem Vortheil dafs einige chemische Thatsachen sich vereinfachen, noch ein besonderes Interesse daran knüpfen, dafs sich für die Acetonsäure die Bildung des Butylactyl-Radicals $C_4H_6\Theta$ gleichsam verfolgen liefse, welches sich dann von dem Acetyl-Radical $C_2H_3\Theta$ aus durch Zutreten von Methyl und dann von Kohlenstoff aufbauen würde.

Zur Entscheidung dieser Frage versuchten wir wiederholt die Acetonsäure darzustellen; bei Befolgung der Angaben Städeler's konnten wir indessen nur so kleine Mengen dieser Säure erhalten, dafs sie für eine vollständigere Untersuchung unzureichend waren. Doch scheint uns das Aussehen der Krystalle dafür zu sprechen, dafs die Acetonsäure und die Butylmilchsäure identisch sind. Die Beschreibung der von Wurtz und von Städeler untersuchten Salze widerspricht dieser Ansicht nicht.

Da wir auf diesem Wege nicht zu sicheren Resultaten kamen, zogen wir in Ueberlegung, dafs die Acetonsäure sich vielleicht von der Buttersäure in derselben Weise ableiten könne, wie sich die Glycolsäure von der Essigsäure ableitet. Um diese Vermuthung zu prüfen, liefsen wir während mehrerer Tage Chlor durch Buttersäure bei dem Siedepunkt derselben streichen; als das Product der fractionirten Destillation unterworfen wurde, liefs sich eine kleine Menge einer bei 210 bis 220° siedenden Flüssigkeit aufsammeln, welche jedoch nur 21,4 pC. Chlor enthielt, während die Chlorbuttersäure

---

leichtlösliche Krystallnadeln ab, welche Schneider als wahrscheinlich aus Tetrabrombuttersäure bestehend betrachtet, aber nicht in einer für genauere Untersuchung zureichenden Menge erhielt.

29,5 pC. Chlor enthalten mufs; der gröfste Theil der angewendeten Buttersäure war unverändert geblieben. Die Darstellung der Chlorbuttersäure erschien hiernach langwierig und schwierig; wir versuchten, ob bei Anwendung von Brom und verstärkten Drucks sich bessere Resultate ergeben. In der That erhielten wir durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Aeq. Buttersäure und 2 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Glasröhren auf 130° eine Flüssigkeit, welche bei der Destillation gröfstentheils zwischen 210 und 220° überging; der zwischen 212 und 217° übergegangene Theil ergab die Zusammensetzung $C_4H_7BrO_2$:

gefunden : 28,0 pC. C; 4,0 H; 48,1 Br;
berechnet : 28,7 „ „ 4,2 „ 48,0 „

Die Brombuttersäure läfst sich auf diese Weise in beträchtlicher Menge erhalten. Es ist von Wichtigkeit, dafs die oben angegebene Temperatur nicht überschritten werde. Als wir bei einer ersten Operation die Röhre bis 210° erhitzt hatten, fanden wir als Inhalt derselben eine schwarze fast feste Masse, die hauptsächlich aus Kohle und *Bernsteinsäure* bestand; letztere Säure wurde durch ihr Aussehen, durch die Reaction ihres Ammoniaksalzes auf die Eisenoxydsalze und endlich durch die Bestimmung des Metallgehaltes in ihrem Silbersalze (gef. 64,9, ber. 65,1 pC. Silber) als Bernsteinsäure nachgewiesen. Die Bernsteinsäure bildet sich hier in Folge der Zersetzung eines Theiles der Brombuttersäure, dessen Sauerstoff zu dem unzersetzt gebliebenen Theile tritt; der Vorgang ist ein ähnlicher wie die durch Dessaignes bewirkte Umwandlung der Buttersäure zu Bernsteinsäure, durch Oxydation der ersteren mittelst Salpetersäure. — Wir haben die Bildung einer gewissen Menge Bernsteinsäure schon bei 160 bis 170° wahrgenommen.

Die in der angegebenen Weise dargestellte Brombuttersäure wurde bei Gegenwart von Wasser mit der zur Ausscheidung

des in ihr enthaltenen Broms nöthigen Menge Silberoxyd behandelt. Die Einwirkung erfolgte rasch und die dabei resultirende Flüssigkeit ergab, nach der Beseitigung von etwas überschüssig angewendetem Silber mittelst Schwefelwasserstoff und Sättigen mit Zinkoxyd, bei dem Verdunsten ein in harten strahligen Warzen krystallisirtes Zinksalz, dessen Zusammensetzung die des butylmilchsauren Zinks $C_4H_7ZnO_3$ war:

gefunden : 34,7 u. 35,5 pC. C; 5,1 u. 5,2 H; 23,8 Zn;
berechnet : 35,3 „ „ 5,1 „ 24,3 „

Wenn aber auch die Zusammensetzung dieses Salzes mit der des butylmilchsauren Zinks übereinkommt, so ist doch das Aussehen beider Salze ganz verschieden; das butylmilchsaure Zink krystallisirt nämlich in perlmutterglänzenden Blättchen und Schuppen, die von den eben besprochenen Warzen sehr verschieden sind. Auch scheint die Löslichkeit des butylmilchsauren Salzes eine merklich kleinere zu sein.

Eine noch gröfsere Verschiedenheit ergiebt sich für die Säuren. Das Zinksalz giebt bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine stark saure Flüssigkeit, bei deren Verdunsten ein Syrup zurückbleibt, welcher nur über Schwefelsäure oder besser im trocknen leeren Raum krystallisirt. Es bilden sich dann strahlige Rosetten von ungemein grofser Zerfliefslichkeit, welche ganz verschieden sind von den Prismen der Butylmilchsäure, deutlichen und selbst an feuchter Luft sich vollkommen erhaltenden Krystallen.

Aus der Brombuttersäure entsteht also in der angegebenen Weise nicht Butylmilchsäure oder Acetonsäure, sondern eine neue Säure, für welche wir die Bezeichnung *Oxybuttersäure* vorschlagen, da sie sich von der Buttersäure durch Oxydation ableitet wie die Oxybenzoësäure von der Benzoësäure.

Für die Milchsäurereihe ist hier das erste Beispiel solcher Isomerien gegeben, wie man deren in der Benzoësäurereihe schon mehrere kennt, sowohl für Säuren mit 2 At. Sauer-

stoff, wie Benzoësäure und Salylsäure, als auch für Säuren mit 3 At. Sauerstoff, wie Oxybenzoësäure und Salicylsäure.

Es bleibt nun noch aufzusuchen, welche Säure — die Acetonsäure oder die Oxybuttersäure — wirklich mit der Milchsäure homolog ist, und auch genauer noch zu untersuchen, ob die von dem Propylglycol abgeleitete Milchsäure wirklich mit der bei Gährungen sich bildenden identisch ist.

Ueber die Umwandlung der Propionsäure zu Milchsäure;

von *Denselben.**)

In einer früheren Mittheilung (vgl. den vorhergehenden Aufsatz), in welcher wir die Darstellung der *Oxybuttersäure* beschrieben haben, wurde die Frage aufgeworfen, ob diese Säure oder die Butylmilchsäure als die der durch Gährung entstehenden Milchsäure wirklich homologe Säure zu betrachten ist. Diese Frage suchten wir in der Art indirect zu beantworten, dafs wir die Propionsäure in derselben Weise behandelten wie es in jener früheren Mittheilung für die Buttersäure angegeben ist. Wir gingen von der Ansicht aus, dafs, wenn bei dieser Behandlungsweise die Propionsäure zu Milchsäure umgewandelt wird **), sich mit einigem Recht auf die Homologie der Oxybuttersäure mit der Milchsäure schliefsen lasse, so lange nämlich nicht nachgewiesen ist, dafs

*) Compt. rend. LIII, 408.

**) Vgl. Ulrich in diesen Annalen CIX, 269 f. *D. R.*

mehrere Propionsäuren existiren und auch in der Reihe der fetten Säuren solche Fälle von Isomerie vorkommen, wie sie sich in der Reihe der aromatischen Säuren finden.

1 Aeq. Propionsäure (durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Cyanäthyl erhalten) wurde mit 2 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Röhren während einiger Stunden auf 120 bis 140° erhitzt. Die Propionsäure war dann zu einer klaren Flüssigkeit geworden, die bei der Destillation fast vollständig bei 190 bis 210° überging. Die zwischen diesen Temperaturgrenzen überdestillirte Flüssigkeit enthielt 52,5 pC. Brom; für die *Brompropionsäure* $C_3H_5BrO_2$ berechnen sich 52,3 pC.

Die auf diese Art dargestellte Brompropionsäure wirkt auf Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser leicht ein. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit, Sättigen des stark sauren Filtrats mit Zinkoxyd und Verdunstenlassen dieser Lösung erhält man Krystalle, welche ganz und gar dem gewöhnlichen milchsauren Zink gleichen. Die Analyse erwies auch, dafs dieses Salz $C_3H_5ZnO_3 + {}^3/_2 H_2O$ ist; bei 120° getrocknet verlor es 18,2 pC. an Gewicht, es berechnen sich 18,12. Das getrocknete Salz ergab :

gefunden : 29,1 pC. C; 4,3 H; 26,5 Zn;
berechnet : 29,5 „ „ 4,1 „ 27,0 „

Nach den vorstehenden Resultaten eben so wie nach dem characteristischen Aussehen der Krystalle unter dem Mikroscop läfst sich nicht daran zweifeln, dafs das Zinksalz der durch die Umwandlung der Propionsäure erhaltenen Säure mit dem Zinksalz der bei Gährungen sich bildenden Milchsäure identisch ist. Wir haben jedoch auch noch das Kupfer- und das Kalksalz der ersteren Säure dargestellt; die Untersuchung dieser Salze *) bestätigte die aus der Untersuchung des Zinksalzes abgeleitete Folgerung.

*) Die bezüglich des Wassergehaltes dieser Salze gefundenen Resultate stimmen indessen nicht mit dem für die Salze der durch

Das durch wechselseitige Zersetzung des Barytsalzes unserer Säure mit schwefelsaurem Kupfer erhaltene Kupfersalz bildete kleine, wenig deutliche, grünlichweifse prismatische Krystalle, welche bei 120° 10 pC. Wasser verloren; das Kupfersalz der durch Gährung gebildeten Milchsäure enthält 10 pC. Wasser. Das bei 120° getrocknete Salz ergab 26,4 pC. Kupfer; für $C_6H_5CuO_3$ berechnet sich dieselbe Menge.

Das Kalksalz verlor bei 120° 25,1 pC. Wasser; für $C_6H_5CaO_3 + 2\,H_2O$ berechnen sich 24,8 pC. Das getrocknete Salz ergab 32,7 pC. C, 5,0 H, 18,35 Ca; es berechnen sich 33,0 pC. C, 4,6 H, 18,35 Ca. Das Salz hatte sich bei dem Verdunsten der Lösung in kleinen strahligen Warzen von dem wohlbekannten Aussehen des gewöhnlichen milchsauren Kalks abgesetzt.

Die Brompropionsäure geht somit bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd in Milchsäure über, und die Oxybuttersäure kann als die mit der durch Gährung entstandenen Milchsäure homologe Säure betrachtet werden.

Nachdem wir zu diesem Resultat gekommen waren, suchten wir die Dibrombuttersäure darzustellen und sie mit 2 Aeq. Silberoxyd zu behandeln, in der Hoffnung eine der Glycerinsäure $C_3H_6O_4$ homologe Säure zu erhalten.

Läfst man auf 1 Aeq. Monobrombuttersäure 2 Aeq. Brom bei 140 bis 150° einwirken, so verschwindet das Brom allmälig und das Gemische wird zu einer klaren schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Dieses Product ist nicht destillirbar; es zersetzt sich, wenn man die Siedetemperatur der Monobrombuttersäure überschreitet. Da wir die Dibrombuttersäure nicht durch Destillation reinigen konnten, mufsten wir

---

Gährung entstandenen Milchsäure Bekannten überein; der für das Kalksalz gefundene Wassergehalt ist der des aus Wasser krystallisirten Kalksalzes der Fleischmilchsäure und nicht der durch Gährung entstandenen Milchsäure. *D. R.*

das rohe Product mit Silberoxyd behandeln. Aus der mit Zinkoxyd gesättigten Flüssigkeit erhielten wir ein warzenförmig auskrystallisirtes Salz, dessen Analyse darauf hinwies, dafs es ein Gemenge von oxybuttersaurem Zink und dem Zinksalz einer sauerstoffreicheren Säure, wohl dem gesuchten dioxybuttersauren Zink, sei. Die kleine Menge Substanz, welche zu unserer Verfügung stand, erlaubte uns bis jetzt nicht, diese beiden Salze durch wiederholtes Umkrystallisiren oder die beiden Säuren durch fractionirte Sättigung zu trennen. Wir hoffen diefs nach Wiederholung der Operationen in gröfserem Mafsstab ausführen zu können.

Zweite Mittheilung über die Oxydationsproducte der Fette;

von *A. E. Arppe.*

In einer früheren Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich dargelegt, dafs die meisten der bei der Oxydation der Oelsäure gebildeten Säuren, welche in fester Form auftreten, weit entfernt, wie man bisher geglaubt, pulverförmige oder körnige Körper zu sein, deren chemische Reinheit immer zweifelhaft bleiben mufs, im Gegentheil eine ausgezeichnete Krystallisirbarkeit besitzen. So namentlich die Korksäure und die Azelaïnsäure. Da ich den letztgenannten schönen Körper näher kennen zu lernen wünschte, derselbe aber aus der Oelsäure nur sparsam erhalten wurde, mufste ich mich nach einer anderen, ergiebigeren Quelle für ihre Darstellung umsehen. Eine solche Quelle habe ich denn auch in dem *Ricinusöl* gefunden, aus welchem ohne Schwierigkeit beliebige Mengen Azelaïnsäure erhalten werden können. Zu dem Ende bringt

man ein oder zwei Pfund Ricinusöl in eine geräumige tubulirte Retorte, gießt etwas Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 spec. Gewicht darauf und erhitzt das Gemisch gelinde; wenn das starke Schäumen, welches bald eintritt, nachgelassen hat, wird neue Säure zugegossen, bis man 2 Thl. Salpetersäure auf einen Theil Ricinusöl verbraucht hat; das Kochen wird einen Tag fortgesetzt, worauf die saure Lösung von dem öligen Körper entfernt, neue Säure zugegossen und mit dem Kochen noch 12 Stunden oder etwas länger fortgefahren wird. Die Oxydation kann jetzt abgebrochen werden; unter den Oxydationsproducten befindet sich in bedeutender Menge ein flüchtiges Oel, welches in die Vorlage überdestillirt und nach Tilley's Angabe aus Oenanthylsäure besteht; außerdem aber ein nicht flüchtiger öliger Körper, theils auf der sauren Lösung schwimmend, theils darin aufgelöst.

Nachdem vermittelst eines Scheidetrichters das Oel entfernt worden war, wurde die Salpetersäure durch Abdampfen und allmäliges Zugießen von Wasser ausgetrieben, wobei von dem öligen Körper noch mehr abgeschieden wurde. Die klare gelbliche Lösung, hinlänglich eingeengt, erstarrt fast gänzlich zu einer weißen körnigen Masse. Auf einem Trichter gesammelt kann dieselbe durch Waschen mit Wasser in einen leichter löslichen Theil, welcher hauptsächlich aus Oxalsäure besteht, und in ein schwerer lösliches Säuregemisch, welches hier besonders berücksichtigt werden soll, zerlegt werden. Noch einmal in warmem Wasser gelöst kann die körnige Masse von Oxalsäure und dem öligen Körper vollständiger gereinigt werden. Die nach dem Erkalten wieder gewonnene Krystallisation wird mit kaltem Wasser auf dem Trichter gewaschen, darauf getrocknet, geschmolzen und nach dem Erstarren gepulvert. Aus diesem geschmolzenen Pulver können nun die leichter löslichen Säuren mit Wasser vollständig aus-

gezogen werden, ohne einen erheblichen Abgang der schwerer löslichen Hauptmasse.

Das mit Wasser behandelte Pulver wird wieder vollständig getrocknet, darauf mit kaltem Aether behandelt, wobei die Azelaïnsäure aufgelöst und von der Korksäure getrennt wird. Diese Behandlung mit Aether kann entweder in einem Stehkolben oder in einem Scheidetrichter bequem vorgenommen werden. Man übergiefst das Pulver mit ungefähr dem doppelten Volum Aether, schüttelt, und giefst nach einer Weile die klare Lösung in einen Kolben, woraus der Aether abdestillirt wird. Diese Operation wiederholt man noch ein paarmal, wodurch der in Aether lösliche Theil vollständig ausgezogen wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers der verschiedenen Auszüge hat man Rückstände, welche einige Zeit flüssig bleiben und nur langsam erstarren. Beim Kochen mit Wasser wird man bemerken, dafs dieselben in einer zu ihrer Auflösung unzureichenden Menge des Lösungsmittels schmelzen und wie Oel fliefsen, in einer gröfseren Menge Wasser dagegen sich auflösen, wobei jedoch im ersten Auszuge der früher erwähnte ölige Körper wieder zum Vorschein kommt und ungelöst bleibt.

Die wässerigen Lösungen der Azelaïnsäure erstarren bei passender Concentration zu einer Krystallmasse, welche aus grofsen glänzenden Blättern besteht und sehr voluminös ist. Dieselbe mufs noch warm auf einem Trichter von der Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Läfst man die Krystallmasse, bevor sie umkrystallisirt worden ist, in der Lösung vollständig erkalten, so scheidet sich allmälig ein weifser körniger Körper aus, welcher die Krystalle umgiebt und der ganzen Masse ein körniges Ansehen ertheilt. Nach dem Trocknen ist die Azelaïnsäure blendend weifs, perlmutterglänzend, und fühlt sich fett an. Der Schmelzpunkt liegt etwas über 100°. Eine ausführliche Untersuchung der

Eigenschaften und des chemischen Verhaltens dieses Körpers, welcher unter den Oxydationsproducten der Fette eine sehr hervorstehende Stelle einnimmt, hoffe ich bald liefern zu können.

Es mufs hier bemerkt werden, dafs das nicht flüchtige ölige Oxydationsproduct, welches die körnige Masse begleitet und abgeschieden wird, eine bedeutende Menge Azelaïnsäure enthält. Dasselbe mufs daher mit Wasser vollständig ausgekocht werden; geschieht das Kochen in einer Retorte mit Kühlrohr, so kann man zugleich ziemlich viel Oenanthylsäure noch aufsammeln.

Der Theil von den körnigen Oxydationsproducten des Ricinusöls, welcher von Aether nicht oder nur schwierig aufgenommen wird, ist Korksäure. Man hat nur nöthig, den Rückstand nach den Aetherauszügen mit kochendem Wasser zu behandeln, um Krystalle von Korksäure zu bekommen.

Was aber den körnigen Körper betrifft, welcher nach dem Auskrystallisiren der rohen Azelaïnsäure sich abscheidet, so glaube ich die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dafs derselbe Nichts Anderes als ein Gemisch von Korksäure und Azelaïnsäure sei. Zu dieser Vermuthung veranlafst mich sowohl der Umstand, dafs aus dem erwähnten Körper Azelaïnsäure mit Aether wirklich ausgezogen werden kann, als auch das Verhalten einer Mischung von reiner krystallisirter Korksäure und Azelaïnsäure : in einer solchen Mischung ist nämlich die Krystallisirbarkeit beider Substanzen aufgehoben und es setzt sich darin nur ein feines krystallinisches Mehl ab. Da auch die Korksäure in Aether, wiewohl schwieriger als die Azelaïnsäure, löslich ist, so kann man sich leicht eine solche Mischung beider Säuren vorstellen, dafs man daraus nicht mehr die Azelaïnsäure in überwiegender Menge ausziehen kann, sondern dafs die Mischung sich fast unverändert auflöst. Ueber diesen Gegenstand, dessen genaue Ermittelung für die

Beurtheilung der körnigen Oxydationsproducte der Fette von Belang sein mufs, werden fortgesetzte Versuche sicheren Aufschlufs verschaffen.

Mandelöl, aus bitteren Mandeln gepreſst, wird von Salpetersäure unter den nämlichen Erscheinungen wie die Oelsäure und das Ricinusöl oxydirt. Die Oxydationsproducte sind Oenanthylsäure, ein nicht flüchtiges fettes Oel, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Korksäure und Azelaïnsäure, welche letztgenannte Säure hierbei in gröſserer Menge als aus der Oelsäure, wiewohl nicht so reichlich wie aus dem Ricinusöl sich bildet. Eine körnige Säure, deren Natur sehr problematisch ist, tritt hier ebenfalls auf. Die leichter löslichen Säuren, die Bernsteinsäure und die Oxalsäure, können von den schwerer löslichen, der Korksäure und der Azelaïnsäure, ohne Sublimation, nur durch Behandeln des geschmolzenen Säuregemisches mit Wasser, vollständig getrennt werden. Die Azelaïnsäure wird mit kaltem Aether von der Korksäure getrennt.

Wallrath. — Ueber die Oxydationsproducte des Wallraths haben früher Smith und Radcliff Versuche angestellt, welche in dies. Ann. Bd. XLII, 241 u. XLIII, 349 veröffentlicht wurden. Den Angaben Smith's kann kein wissenschaftlicher Werth zuerkannt werden, da er offenbar eine Mischung verschiedener Substanzen für eine reine chemische Verbindung gehalten und als eine solche beschrieben hat. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der gewonnenen Oxydationsproducte erhielt er nämlich eine bei 148° schmelzende Säure, welche leicht in federartigen Krystallen sublimirte und von der er vermuthete, dafs sie die Adipinsäure sei; eine Vermuthung, die allerdings insofern begründet sein konnte, als man mit der Adipinsäure im Allgemeinen nichts Anderes als ein Bernsteinsäure haltendes Gemenge anderer leichter schmelzbarer Säuren bezeichnet hat.

Die Untersuchung von Radcliff ist ausführlicher und hat wenigstens das Verdienst, den Oxydationsprocefs genauer zu beschreiben und die ältere Angabe Chevreul's, dafs Bernsteinsäure dabei gebildet wird, zu bestätigen. Aufserdem aber fand er eine Säure, deren Zusammensetzung mit derjenigen der Pimelinsäure ziemlich gut übereinstimmte, wiewohl diese Zusammensetzung weder beim Umkrystallisiren unverändert blieb, noch durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt werden konnte.

Bei der Untersuchung, welcher ich diesen Gegenstand unterwarf, war es meine Absicht nicht, nur das Endproduct der Oxydation zu erhalten, von welchem man übrigens mit Sicherheit annehmen konnte, dafs es Bernsteinsäure sei, sondern vielmehr die anderen Säuren, welche neben der Bernsteinsäure auftreten und über deren Natur sowohl Smith als Radcliff ganz falsche Vorstellungen gehabt, genauer zu studiren.

Die Oxydation des Wallraths wurde defswegen nach der Methode ausgeführt, welche, soviel ich weifs, Laurent zuerst bei der Oxydation der Oelsäure in Anwendung brachte und wohl die die einzige rationelle ist. Der Wallrath wurde mit der doppelten Gewichtsmenge Salpetersäure von mäfsiger Concentration (1,2 bis 1,3 spec. Gew.) in einer Retorte ungefähr 10 Stunden unter Zurückgiefsen des Destillates gelinde gekocht. Die saure Lösung wurde entfernt, neue Säure zugegossen und in der Art 8 bis 10 Tage fortgefahren. Die Lösungen wurden zusammengegossen. Da die Operation abgebrochen wurde, befand sich in der Retorte ein öliger Körper ungelöst, welcher beim Erkalten schwierig erstarrte. Aufser diesem nicht flüchtigen Oel bildet sich auch eine nicht unbedeutende Menge Oenanthylsäure.

Die saure, von den Oelen und der Salpetersäure so viel wie möglich befreite Auflösung wird ganz nach derselben

Methode behandelt, nach welcher ich die Oxydationsproducte der Oelsäure und des Ricinusöls isolirt habe. Durch die Krystallisation wird eine approximative Trennung des löslicheren Theiles, hauptsächlich aus Bernsteinsäure bestehend, von den schwerer löslichen Säuren bewirkt. Vollständig gelingt diese Trennung, indem man die geschmolzene und gepulverte Mischung mit Wasser auswascht. In dem Theile, welcher nach dieser Behandlung ungelöst bleibt, finden sich drei verschiedene Säuren, welche in kaltem Aether und in Wasser ungleich löslich sind. Erst wird durch Aether hauptsächlich eine pulverförmige, bei 90° schmelzende Säure ausgezogen; darauf erhält man ein Gemisch von Korksäure und einer neuen, bei 130° schmelzenden Säure, welche in glänzenden Blättern krystallisirt und mit der Azelaïnsäure eine gewisse Aehnlichkeit hat. Sie ist in Wasser schwerer, in Aether leichter auflöslich als die Korksäure. Ihre Reindarstellung ist mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft gewesen. Aus der wässerigen Mutterlauge, woraus diese Säure sich abgeschieden, erhält man leicht die Korksäure rein.

Zu bemerken ist hier endlich, dafs, wenn man die Bernsteinsäure aus der körnigen Krystallmasse durch Sublimation auszutreiben versucht, man dabei eine neue Säure erhält, welche schwer löslich in Aether, in Wasser viel löslicher als die Korksäure ist, in deutlichen, prismatischen, durchsichtigen Krystallen anschiefst und bei 153° schmilzt. Es ist noch nicht ermittelt worden, aus welcher Säure dieses Verwandlungsproduct entsteht. Die Thatsache aber, dafs beim Erhitzen der schwerer löslichen Säuren, welche aus dem Wallrath entstehen, eine Umsetzung irgend einer derselben vor sich geht, hat es nöthig gemacht, bei Reindarstellung der aus den Fetten gebildeten festen Oxydationsproducte die Sublimation ganz zu umgehen und die Bernsteinsäure nur auf dem nassen Wege zu eliminiren. Wie oben angegeben gelingt

dieses auch ganz gut, wenn die mit Wasser zu behandelnde Masse erst geschmolzen worden ist.

Es ist mehr als wahrscheinlich, dafs die krystallisirende, bei 155° geschmolzene Säure, welche ich aus den Oxydationsproducten der Oelsäure abgeschieden und in meiner früheren Mittheilung nur mit X bezeichnet habe, in der That Nichts Anderes ist, als ein Verwandlungsproduct, entstanden bei der Sublimation der bernsteinsäurehaltenden Oxydationsproducte.

Sollte sich diese Vermuthung bestätigen, so wäre als allgemeines Resultat meiner bisherigen Untersuchungen über die festen Oxydationsproducte der Fette hervorzuheben, dafs dieselben gar nicht so zahlreich sind, wie man bisher angenommen hat, sondern im Allgemeinen vielleicht nur aus drei krystallisirenden Säuren : nämlich der Bernsteinsäure, der Korksäure und der Azelaïnsäure oder einer ihr entsprechenden, und wahrscheinlich einer nicht krystallisirenden Säure bestehen. Die Fortsetzung meiner Versuche, welche die Oxydationsproducte der verschiedenen Fette theils zu isoliren bezwecken, theils zu einer genaueren Kenntnifs der bis jetzt unbekannt gebliebenen führen sollen, wird, wie ich hoffe, auch darlegen, in wie fern dieses Resultat mit der Wirklichkeit übereinstimmt, oder nicht.

Helsingfors, den 15. Juli 1861.

Bildung einer zuckerartigen Substanz durch Synthese; von *A. Butlerow**).

Das Dioxymethylen $C_2H_4O_2$, welches ich durch Behandlung des Jodmethylens mit oxalsaurem Silber erhalten habe,

*) Compt. rend. LIII, 145.

löst sich, namentlich beim Erwärmen, leicht in verdünnter Kali- oder Natronlösung oder Baryt- oder Kalkwasser, und erleidet bei Einwirkung dieser Basen bald eine vollständige Umwandlung. Läfst man das Dioxymethylen mit Kalkwasser kochen, so färbt sich die vorher farblose Lösung bald gelb und zuletzt braungelb; zugleich verschwindet der characteristische Geruch des Dioxymethylens vollständig und es tritt der nach gebranntem Zucker auf. Kein Gas wird hierbei entwickelt.

Setzt man der siedenden Flüssigkeit nach und nach Kalkwasser hinzu und hält in dem Augenblick ein, wo die Färbung auftritt, so bekommt man eine neutrale Flüssigkeit, welche durch das Einleiten von Kohlensäure nicht gefällt wird. Die so erhaltene Lösung giebt, wenn man sie nach dem Concentriren im Wasserbad im leeren Raum vollständig eindunsten läfst, eine gelbliche syrupartige Substanz, welcher Krystalle eines Kalksalzes beigemengt sind. Bei Behandlung dieses Rückstandes mit wasserfreiem Alkohol löst sich die unkrystallisirbare Substanz auf, während das Kalksalz als weifses krystallinisches Pulver zurückbleibt.

Dieses Salz ist ameisensaurer Kalk; die unkrystallisirbare Substanz ist ein zuckerartiger Körper, welchen ich als *Methylenitan* bezeichne, weil er einige Aehnlichkeit mit dem Mannitan hat, das aus dem Mannit durch Austreten von 1 Mol. Wasser entsteht.

Das durch Verdunsten der alkoholischen Lösung im leeren Raum erhaltene Methylenitan ist eine unkrystallisirbare, zuckerartig und an Süfsholzsaft erinnernd schmeckende, schwach nach Caramel riechende Substanz. Bei dem Verbrennen auf Platinblech verhält es sich wie ein zuckerartiger Körper. Es hinterläfst beim Verbrennen eine geringe Menge aus Kalk bestehender Asche, welche Verunreinigung ich niemals vollständig beseitigen konnte. Bei dem Erhitzen mit Jodphosphor

giebt es nicht mehr einfach Jodmethylen, sondern es hat, ähnlich wie bei dem Mannit, eine complicirte Einwirkung statt.

Die wässerige Lösung besitzt eine schwach saure Reaction; sie reducirt schon in der Kälte das Kupferoxyd in weinsäurehaltiger alkalischer Lösung; in der Wärme geht diese Reduction sehr energisch und fast augenblicklich vor sich. Nach allen diesen Eigenschaften findet eine merkwürdige Aehnlichkeit zwischen diesem neuen Körper und den zuckerartigen Substanzen statt. Aber ich habe festgestellt, dafs der erstere kein Rotationsvermögen besitzt, ebenso wie der neuerdings von Gorup-Besanez untersuchte Zucker aus Mannit (Mannitose).

Die Lösung der neuen zuckerartigen Substanz scheint mit etwas Bierhefe versetzt nicht in Gährung zu kommen; doch kann ich mich hierüber noch nicht definitiv aussprechen.

Das beste Mittel, um über die wahre Natur dieser Substanz Aufschlufs zu erhalten, schien mir der Versuch zu sein, sie mit einer organischen Säure zu verbinden. Ich habe sie mehrere Stunden lang mit überschüssiger Buttersäure auf 100° erhitzt, und eine Buttersäureverbindung erhalten, welche ich nach dem von Berthelot angegebenen allgemeinen Verfahren isolirt habe. Diese Verbindung ist eine ölartige Substanz, dickflüssig bei gewöhnlicher Temperatur, dünnflüssiger in der Wärme, fast unlöslich in Wasser, an Käse erinnernd riechend, von bitterem Geschmack. In einem Luftstrome über 150° erhitzt verflüchtigt sie sich theilweise unter Bildung farbloser Tröpfchen; aber sie läfst sich unter gewöhnlichem Druck nicht destilliren. Durch Verseifung mit Barytwasser erhielt ich buttersauren Baryt.

Wie ich bereits angegeben habe, konnte ich das Methylenitan nicht frei von unorganischen Substanzen erhalten. Wahrscheinlich hielt es etwas ameisensauren Kalk zurück. Unter dieser Annahme und entsprechender Berücksichtigung der

kleinen Menge ameisensauren Kalks, welche die von mir analysirten Proben Methylenitan enthalten konnten, ist die für diesen Körper gefundene procentische Zusammensetzung :

	I.	II.
Kohlenstoff	43,86	41,23
Wasserstoff	7,39	6,95
Sauerstoff	48,75	51,82.

Diese Analysen stimmen nicht ganz gut überein und lassen die Formel des neuen Körpers noch etwas zweifelhaft. Doch geht aus ihnen hervor, dafs der Kohlenstoff und der Wasserstoff sich darin im Verhältnifs $C_n : H_{2n}$ vorfinden und dafs die Menge des Sauerstoffs etwas kleiner ist als O_n. Die wahrscheinlichste Formel des Methylenitans ist somit $C_nH_{2n}O_{n-1}$. Ich nehme vorläufig die Formel $C_7H_{14}O_6$ an und erkläre die Umwandlung, welche das Dioxymethylen bei der Einwirkung von Alkalien erleidet, durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Dioxymethylen}}{4\,C_2H_4O_2} = \underset{\text{Methylenitan}}{C_7H_{14}O_6} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2}$$

Man könnte fragen, ob das Methylenitan nicht eine Art Polyalkohol, ähnlich den von dem Glycol und dem Glycerin sich ableitenden, wäre. Die Zusammensetzung jenes Körpers scheint mir indessen dieser Betrachtungsweise entgegen zu stehen. Wie dem auch sei : die Darstellung des Methylenitans glaube ich als eine sehr beachtenswerthe Thatsache betrachten zu dürfen; sie ist das erste Beispiel der Synthese einer Substanz vom Character der zuckerartigen Körper, und zwar aus den einfachsten Verbindungen der organischen Chemie. Und wenn man die ganze Reihe von Umwandlungen ins Auge fafst, die von dem Aethylalkohol ausgeht, welcher selbst wieder aus den in ihm enthaltenen Elementen zusammengesetzt werden kann, so läfst sich sagen, dafs hier das erste Beispiel für die totale Synthese eines zuckerartigen Körpers vorliegt.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg.

XXII. Beitrag zur Kenntnifs der Salicylsäuren;

von Dr. *Eduard Lautemann.*

In einer Arbeit über die Constitution und Basicität der Salicylsäure, welche Prof. Kolbe und ich im August vorigen Jahres gemeinschaftlich veröffentlichten*), theilten wir mit, dafs es uns gelungen sei, durch Zusammenschmelzen von Jod mit Salicylsäure Jodsalicylsäuren zu gewinnen. Ich habe diese Beobachtung neuerdings weiter verfolgt, nicht blofs um diese Säuren selbst kennen zu lernen, sondern besonders in der Absicht, wo möglich mittelst ihrer den von Schmitt**) vermutheten und durch nachstehende Formeln versinnlichten Zusammenhang zwischen Salicylsäure, Gallussäure, Brenzcatechin und Pyrogallussäure experimentell zu bestätigen.

$HO.C_{12}H_5O_2[C_2O_2]O$	=	$HO.C_{12}H_5O$	+	C_2O_4		
Salicylsäure		Phenyloxydhydrat		Kohlensäure		
$HO.C_{12}H_5O_4[C_2O_2]O$	=	$HO.(C_{12}H_5O_2)O$	+	C_2O_4		
Oxysalicylsäure		Brenzcatechin		Kohlensäure		
$HO.C_{12}H_5O_6[C_2O_2]O$	=	$HO.(C_{12}H_5O_4)O$	+	C_2O_4		
Gallussäure		Pyrogallussäure		Kohlensäure.		

Ich erwartete besonders von den Jodverbindungen der Salicylsäure ein günstiges Resultat, da dieselben im Allgemeinen den Austausch des Jods gegen andere Elemente oder Atomgruppen leichter gestatten, als die analogen Chlor- und Bromverbindungen.

Die gewonnenen Resultate finden sich nachstehend beschrieben.

*) Diese Annalen CXV, S. 157.
**) Daselbst CXIV, S. 110.

Jodsalicylsäuren.

Man erhält die Jodsalicylsäuren neben der Trijodphenylsäure auf folgende Weise : Zwei Aequivalente fein gepulvertes Jod werden mit einem Aequivalent Salicylsäure innig gemischt und in einem Kochglas mit breitem Boden über einer Lampe erhitzt. Sobald die geschmolzene Masse zu sieden beginnt, entfernt man das Glas vom Feuer und läfst erkalten. Die braune krystallinische Masse enthält alsdann ein Gemenge von Mono-, Di- und Trijodsalicylsäure, nicht unbedeutende Mengen von Trijodphenylsäure, Jod und unveränderte Salicylsäure. Um diese Körper von einander zu trennen, übergiefst man zunächst den Inhalt des Kolbens mit verdünnter Kalilauge, welche alles, mit Hinterlassung eines rothen Körpers, von dem weiter unten die Rede sein wird, löst. Die alkalische Flüssigkeit filtrirt man, versetzt sie mit Salzsäure und kocht die so ausgeschiedenen Säuren mit wenig Wasser.

Das Wasser nimmt fast alle unveränderte Salicylsäure auf, während die Jodsalicylsäuren und Jodphenylsäuren, deren Gemenge unter heifsem Wasser schmilzt, in Gestalt einer später erstarrenden Oelschichte auf dem Boden des Gefäfses zurückbleiben. Die wässerige Lösung wird heifs von dem Oel abgegossen, und die beim Erkalten sich daraus abscheidende Salicylsäure, welche etwas Jodsalicylsäure enthält, zu einer erneuten Behandlung mit Jod aufgehoben. Wird der geschmolzene braune Rückstand in überschüssigem kohlensaurem Natron gelöst und die gefärbte alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt, so scheidet sich die Trijodphenylsäure, welche nur in überschüssigem Alkali löslich ist, aus. Die von dieser abfiltrirte neutrale Flüssigkeit giebt beim Eindampfen zunächst Krystalle von trijodsalicylsaurem Natron, wenn nicht alle Trijodsalicylsäure, wie das in den meisten Fällen geschieht, schon bei dem Schmelzen während der Darstellung in Trijodphenylsäure und Kohlensäure zerlegt

war. Bei stärkerer Concentration scheidet sich dann das dijodsalicylsaure Natron in schönen atlasglänzenden Nadeln aus; zuletzt krystallisirt das Natronsalz der Monojodsalicylsäure in kleinen lanzettförmigen Blättchen. Die auf diese Weise durch Krystallisation erhaltenen Natronsalze der Jodsalicylsäuren sind noch nicht völlig rein; das eine enthält immer geringe Mengen des anderen beigemengt. Um eine vollständige Trennung beider Säuren zu bewirken, scheidet man sie mit Salzsäure aus den Natronsalzen ab und verwandelt sie durch Kochen mit kohlensaurem Baryt in die Barytsalze, mit denen man leicht die völlige Trennung bewirkt, da der dijodsalicylsaure Baryt aufserordentlich schwerlöslich in Wasser ist, der monojodsalicylsaure Baryt dagegen sich ziemlich leicht löst.

Da die Ausbeute an Jodsalicylsäuren nach dieser Darstellungsmethode nur aufserordentlich gering ist, so habe ich mich vielfach nach einer anderen umgesehen. Versuche, Jod und Salicylsäure in einem verschlossenen Gefäfs anhaltend auf 160 bis 170° C. zu erhitzen, hatten keinen günstigeren Erfolg. Die Gefäfse zeigten beim Oeffnen keine Spannung, die geschmolzene Masse enthielt neben Jodsalicylsäuren zugleich beträchtliche Mengen unverändertes Jod und Salicylsäure. Sodann habe ich Jod mit Gaultheriaöl umgeschmolzen und im Oelbad erhitzt, in der Hoffnung, dafs sich so direct jodsalicylsaures Methyloxyd bilden sollte. Auch dieser Versuch gab nicht das gewünschte Resultat; das Gaultheriaöl wurde völlig verharzt. Es ist mir schliefslich am bequemsten erschienen, Salicylsäure mit dem gleichen Gewichte Jod in Weingeist von 80 pC. zu lösen, und 2 bis 3 Stunden lang in einem Kolben, welcher mit einem aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühlapparat verbunden ist, zu kochen. Man erhält keine gröfsere Ausbeute, wenn man die Menge des Jods vermehrt und 2 Aeq. nimmt, wie es der

Theorie nach geschehen müfste, um Alles in Monojodsalicylsäure zu verwandeln. Die braun gefärbte alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt und bis zur Verjagung des Weingeistes erhitzt, dann mit kohlensaurem Natron übersättigt, die so erhaltenen Natronsalze gerade wie oben angegeben ist zerlegt, die Säuren an Baryt gebunden und die Barytsalze durch Krystallisation getrennt.

Monojodsalicylsäure: $HO.(C_{12}H_4JO_2)[C_2O_2]O$. — Die aus dem gereinigten Barytsalz abgeschiedene Monojodsalicylsäure bildet eine weifse verfilzte, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche krystallinische Masse. Sie scheidet sich aus der heifsen wässerigen Lösung beim raschen Erkalten in Flocken aus, die unter dem Mikroscop als Aggregate kleiner Nadeln erscheinen. Trägt man Sorge, dafs die Flüssigkeit recht langsam erkaltet, so krystallisirt sie in kleinen Nadeln, welche baumförmig gruppirt, theils von der Oberfläche der Lösung in dieselbe herabhängen, theils von dem Boden derselben nach oben streben. Sie scheidet sich sehr schön aus Wasser, welches Schwefelsäure enthält, in langen seideglänzenden Nadeln ab, ebenso krystallisirt sie gut aus Essigsäure. Weingeist setzt sie beim langsamen Verdunsten in warzig gruppirten harten Nadeln ab. Der Schmelzpunkt der Monojodsalicylsäure liegt bei 196°; erhitzt man sie rasch für sich in einer Reagensröhre, so spaltet sie sich in Jodphenylsäure und Kohlensäure, doch wird zu gleicher Zeit eine beträchtliche Menge Jod frei. Die Jodsalicylsäure färbt in wässeriger und weingeistiger Lösung Eisenchlorid violett, ebenso ihre Salze.

Zur Analyse wurde die aus dem Barytsalz abgeschiedene, mit Wasser sorgfältig ausgewaschene, bei 100° C. getrocknete Säure verwendet. 0,3442 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd, über welches gegen das Ende der Verbrennung Sauerstoff geleitet wurde, 0,401 Grm. Kohlensäure und 0,062 Grm. Wasser.

0,82 Grm. gaben 0,934 Grm. Kohlensäure und 0,140 Grm. Wasser.

Die Formel der Monosalicylsäure verlangt :

	berechnet		gefunden	
C_{14}	84	31,8	31,7	31,3
H_5	5	1,8	2,0	1,8
J	127	48,2	—	—
O_6	48	18,2	—	—
	264	100,0.		

Die Jodbestimmung habe ich bei dem Barytsalz ausgeführt, welches zur Reindarstellung der Säure diente und dessen Analyse sich unten mitgetheilt findet, und zwar nach folgendem Verfahren.

Die Substanz wurde mit Aetzkalk in einem Verbrennungsrohr gemengt und geglüht, das heifse Rohr in kaltes destillirtes Wasser gebracht und so zertrümmert, wie es gewöhnlich bei den Chlor- und Brombestimmungen geschieht.

Darauf habe ich vorsichtig so viel von salpetriger Säure freier Salpetersäure, die frisch über Harnstoff rectificirt war, zugesetzt, dafs die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagirte, dann filtrirt und das Filtrat sorgfältig ausgewaschen, das alkalische Filtrat mit wenig Salpetersäure angesäuert und augenblicklich mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Läfst man die saure Flüssigkeit auch nur einige Minuten stehen, so färbt sie sich braun von ausgeschiedenem Jod und die mit der Flüssigkeit ausgeführten Bestimmungen werden fehlerhaft.

Monojodsalicylsaurer Baryt, erhalten durch Kochen der Monojodsalicylsäure mit kohlensaurem Baryt, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in zarten rosettenförmig gruppirten Blättchen, die nach dem Trocknen seideglänzend sind; erhitzt man sie feucht, so färben sie sich röthlich.

0,6123 Grm. gaben, nach dem oben beschriebenen Verfahren analysirt, 0,437 Grm. Jodsilber.

0,4955 Grm. in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,172 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,4302 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, über welches später Sauerstoff geleitet wurde, gaben 0,4 Grm. Kohlensäure und 0,0545 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	25,5	25,3
H_5	5	1,2	1,3
J	127	38,5	38,7
O_5	40	12,0	—
BaO	76,5	23,0	22,8
	331,5	100,0.	

Versetzt man die wässerige Lösung des Barytsalzes mit Barytwasser, so entsteht ein weifser, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag von baryumjodsalicylsaurem Baryt.

Monojodsalicylsaures Ammoniak. — Löst man Monojodsalicylsäure in concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf und kocht zur Verdunstung des überschüssigen Ammoniaks ein, so scheidet sich beim Erkalten der Lauge das Ammoniaksalz in schwerlöslichen Nadeln ab.

Monojodsalicylsaures Silber. — Versetzt man die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich das Silbersalz als weifse amorphe Masse aus, die beim Kochen mit viel Wasser löslich ist und daraus in harten Körnern krystallisirt.

Dijodsalicylsäure: $HO.(C_{12}H_3J_2O_2)[C_2O_2]O$. — Die Dijodsalicylsäure bildet, aus dem Barytsalz abgeschieden, wie die Monojodsalicylsäure eine weifse amorphe Masse, welche in Wasser fast unlöslich, in Weingeist und Aether ziemlich leicht löslich ist.

Sie krystallisirt aus Wasser, welches Schwefelsäure enthält, und aus Essigsäure gerade wie die Monojodsalicylsäure. Aus Weingeist scheidet sie sich in nadelförmigen Krystallen ab.

Erhitzt man die Dijodsalicylsäure in einem Haarröhrchen im Oelbad, so ist sie bei 212° noch ungeschmolzen, doch

bräunt sie sich bei dieser Temperatur durch beginnende Zersetzung.

Beim Erhitzen in einem Reagensrohr über der Lampe wird sie unter Abscheidung von Jod zerlegt. Kocht man die Dijodsalicylsäure mit Salpetersäure, so wird Jod ausgeschieden und wahrscheinlich die entsprechende Nitroverbindung gebildet. Die Lösung der Dijodsalicylsäure wie ihrer Salze färben Eisenchlorid violett. Die Salze der Dijodsalicylsäure sind durchschnittlich sehr schwerlöslich; am leichtesten von allen Verbindungen, welche ich darstellte, löste sich das Natronsalz.

Die Dijodsalicylsäure wurde zur Analyse wie die Monojodsalicylsäure mit Salzsäure aus dem Barytsalz abgeschieden, mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

0,3491 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,279 Grm. Kohlensäure und 0,0385 Grm. Wasser.

0,486 Grm. gaben 0,378 Grm. Kohlensäure und 0,051 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden	
C_{14}	84	21,5	21,7	21,10
H_4	4	1,0	1,2	1,15
J_2	254	65,2	—	—
O_6	48	12,3	—	—
	390	100,0.		

Das Barytsalz der Dijodsalicylsäure wird durch Kochen der Säure mit reinem kohlensaurem Baryt erhalten. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus mäfsig concentrirter Lösung in langen atlasglänzenden Nadeln. Man erhält es auch schön krystallisirt, wenn man die nicht zu verdünnte Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum versetzt. Aus sehr concentrirter kochender Lösung scheidet es sich in unscheinbaren Krystallen ab.

0,6021 Grm. bei 100° getrocknet gaben mit Schwefelsäure gefällt 0,1528 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,4612 Grm. gaben 0,3058 Grm. Kohlensäure und 0,041 Grm. Wasser.

0,7214 Grm. gaben bei der wie oben ausgeführten Jodbestimmung 0,742 Grm. Jodsilber.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	18,5	18,1
H_3	3	0,6	0,9
J_2	254	55,5	55,5
O_5	40	8,7	—
BaO	76,5	16,7	16,3
	457,5	100,0.	

Dijodsalicylsaures Ammoniak, erhalten durch Auflösen der Dijodsalicylsäure in concentrirtem Ammoniak und Kochen der Lösung bis zum Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks, scheidet sich in mikroscopischen, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln ab.

Dijodsalicylsaures Silber. — Versetzt man die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, so fällt das Salz amorph nieder. Der Niederschlag ist in sehr geringer Menge in siedendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in mikroscopischen Nadeln.

Dijodsalicylsaures Kali. — Kocht man die Dijodsalicylsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, so löst sie sich auf; beim Erkalten scheidet sich aus dieser Flüssigkeit das Kalisalz in mikroscopischen Kryställchen ab, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Wegen seiner Schwerlöslichkeit kann das Kalisalz ebenfalls zur Trennung der Dijodsalicylsäure von der Monojodsalicylsäure benutzt werden, deren Kalisalz in Wasser leicht löslich ist.

Versetzt man die Lösung des Ammoniaksalzes der Dijodsalicylsäure mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so fällt amorphes gelbgrünes dijodsalicylsaures Kupferoxyd nieder.

Trijodsalicylsäure: $HO.(C_{12}H_2J_2O_2)[C_2O_2]O$. — Die Trijodsalicylsäure, von der ich schon oben bemerkte, dafs ihr Natronsalz viel schwerer löslich ist, als das der Mono- und

Dijodsalicylsäure, habe ich nur in geringer Menge darstellen können. Sie scheint aufserordentlich leicht zersetzbar zu sein, und schon während ihres Entstehens, beim Zusammenschmelzen von Salicylsäure und Jod, in Trijodphenylsäure und Kohlensäure zu zerfallen.

Sie ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich, und krystallisirt aus ersterem in gelblichen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Von Alkalien wird sie zerlegt und unter Ausgabe von Kohlensäure in einen rothen Körper verwandelt, der sich S. 309 ff. beschrieben findet. Sie schmilzt ungefähr bei 157° C., doch erfährt sie schon bei dieser Temperatur eine partielle Zersetzung unter Bräunung und Ausgabe von Kohlensäure.

Zur Analyse wurde die Säure aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. 0,42 Grm. gaben 0,2455 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser.

0,3761 Grm. lieferten 0,5149 Grm. Jodsilber.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	16,2	15,9
H_3	3	0,5	0,9
J_3	381	73,8	73,8
O_6	48	9,5	—
	516	100,0.	

Salze dieser Säure konnte ich wegen der geringen Menge, die mir zu Gebote stand, nicht untersuchen. Das Natronsalz, aus welchem ich die Säure abschied, war eine graugrüne, in Wasser sehr schwerlösliche Masse.

Trijodphenylsäure : $HO . C_{12}(H_2J_3(O.$

Die Trijodphenylsäure, welche schon beim Zusammenschmelzen der Salicylsäure mit Jod entsteht, besonders wenn man mehr als 30 bis 40 Grm. in einem Kölbchen verarbeitet, ist ein Zersetzungsproduct der in höherer Temperatur zerlegt werdenden Trijodsalicylsäure. Sie wird, wie ich schon

S. 300 bei der Darstellung der Jodsalicylsäure erwähnt habe, aus der alkalischen Flüssigkeit durch Neutralisation mit Salzsäure abgeschieden, da sie nur in überschüssigem kohlensaurem Alkali löslich ist. Die so ausgeschiedene Trijodphenylsäure bildet eine graulich-weifse, flockige, schwere, in Wasser unlösliche Masse. Sie löst sich ziemlich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen stumpfen Nadeln; die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Wasser milchig.

Die Trijodphenylsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und verbreitet einen unangenehmen, lange anhaftenden, der Trichlorphenylsäure ähnlichen Geruch; sie kann jedoch nicht unzersetzt sublimirt werden.

0,664 Grm. der aus Alkohol umkrystallisirten bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3818 Grm. Kohlensäure und 0,045 Grm. Wasser.

0,6054 Grm. lieferten 0,9039 Grm. Jodsilber.

0,6883 Grm. gaben 0,383 Grm. Kohlensäure und 0,046 Grm. Wasser.

0,6572 Grm. lieferten 0,978 Grm. Jodsilber.

	berechnet		gefunden	
C_{14}	72	15,27	15,6	15,10
H_3	3	0,63	0,75	0,75
J_3	381	80,7	80,7	80,30
O_2	16	3,4	—	—
	472	100,00.		

Setzt man die Lösung der Trijodphenylsäure in überschüssigem kohlensaurem Alkali dem Zutritt der Luft aus, so färbt sie sich unter partieller Zersetzung grün. Trägt man sie in überschüssige heifse concentrirte Kalilauge, so trübt sich diese und wird milchig durch Ausscheidung eines ölartigen Körpers. Nach dem Erkalten haben sich in der alkalischen Flüssigkeit zarte Krystallblättchen abgesetzt und der ölartige Körper ist krystallinisch erstarrt. Beide scheinen Verbindungen der Trijodphenylsäure mit Kali zu sein. Doch sind sie sehr

unbeständig und werden schon beim Kochen der Flüssigkeit zerlegt, indem sich letztere vom Rande aus roth färbt.

Kocht man die Lösung der Trijodphenylsäure anhaltend mit Ammoniak, so löst sie sich auf und verbindet sich mit demselben zu einem gut krystallisirenden, in Wasser wenig löslichen Körper. Versetzt man die Ammoniakverbindung mit salpetersaurem Silberoxyd, so fällt das Silbersalz als gelatinöse, gegen das Licht sehr empfindliche Masse nieder, die sich beim Erhitzen auf 100° roth färbt. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure wird die Trijodphenylsäure unter Ausgabe von Jod in Pikrinsäure verwandelt.

Trägt man eine Mischung von chlorsaurem Kali und Trijodphenylsäure in erwärmte Salzsäure, so erfolgt rasch Zersetzung unter Bildung von Chlorjod und Chloranil. Zugleich entsteht eine andere, Jod enthaltende, in zarten weifsen Nadeln krystallisirende Substanz in sehr geringer Menge, vielleicht Jodanil oder Chlorjodanil.

0,3982 Grm. des Chloranils gaben bei der Verbrennung 0,4185 Grm. Kohlensäure, also 28,8 pC. Kohlenstoff; das Chloranil verlangt 29,2 pC. Kohlenstoff.

Unter dem Einflufs von Alkalien und, wenn auch weniger leicht, der alkalischen Erden, auch des Silberoxyds, erfährt die Trijodphenylsäure eine eigenthümliche Zersetzung. Ein Atom Jod wird aus derselben herausgenommen und an seine Stelle tritt ein Atom Sauerstoff, unter gleichzeitiger Abgabe von einem Atom Wasser.

Folgende Gleichung mag den Procefs veranschaulichen:

$$HO.C_{12}H_2J_3O + KO = C_{12}H_2J_2O_2 + KJ + HO.$$

Rother Körper : $C_{12}H_2J_2O_2$.

Um diesen Körper darzustellen, kocht man die Trijodphenylsäure mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron, oder schmilzt sie damit in ein Rohr ein und erhitzt kurze Zeit im Wasserbad. Man erhält ihn oft in

grofser Menge, wenn man die geschmolzene Masse, wie sie bei der Bereitung der Jodsalicylsäuren durch Erhitzen von Jod mit Salicylsäure erhalten wird, in Alkalien unter Erwärmen auflöst; er bleibt dann als rothe, meist etwas zusammengeballte Masse zurück. Er entsteht ebenfalls, wenn man die weingeistige Lösung, die man bei der Darstellung der Jodsalicylsäuren durch Kochen von Jod und Salicylsäure erhält, mit Wasser versetzt und kohlensaures Natron zufügt, ehe der Weingeist verjagt ist, und dann kocht. Der auf die eine oder die andere Art erhaltene Körper ist ein Zersetzungsproduct der Trijodphenylsäure resp. Trijodsalicylsäure, welche letztere sich unter dem Einfluſs des Alkali's in Kohlensäure und Trijodphenylsäure zerlegt. Er stellt eine rothe pulverige, in Wasser und Weingeist unlösliche, in Aether in aufserordentlich geringer Menge lösliche Masse dar. Das beste Lösungsmittel für ihn ist Schwefelkohlenstoff, welcher ihn mit prachtvoll rother Farbe aufnimmt und beim Verdunsten als braunrothe harzige Masse zurückläfst. Wegen seiner Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln ist dieser Körper zur Analyse schwer vorzubereiten. Zu diesem Zwecke habe ich ganz reine Trijodphenylsäure mit Wasser übergossen, kohlensaures Natron zugesetzt und gekocht, die ausgeschiedene rothe pulverige Masse mit heifsem Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und schliefslich mit Aether behandelt, dann bei 100° getrocknet.

0,4496 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,3448 Grm. Kohlensäure und 0,037 Grm. Wasser.

0,563 Grm. lieferten 0,768 Grm. Jodsilber.

0,3558 Grm. lieferten 0,269 Grm. Kohlensäure und 0,031 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden	
C_{12}	72	20,92	20,90	20,6
H_2	2	0,58	0,75	0,9
J_3	254	73,80	73,70	—
O_2	16	4,70	—	—
	344	100,00.		

Der Körper zeichnet sich durch grofse Beständigkeit aus; von concentrirten rauchenden Säuren und starken Alkalien wird er bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; erst durch anhaltendes Kochen mit starker Salpetersäure verwandelt er sich unter Ausgabe von Jod in Pikrinsäure, wie nachfolgende Analyse ausweist.

0,514 Grm. der aus Wasser krystallisirten und bei 100° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0,585 Grm. Kohlensäure und 0,074 Grm. Wasser, oder 31,12 pC. Kohlenstoff und 1,5 pC. Wasserstoff. Die Zusammensetzung der Pikrinsäure verlangt 31,4 pC. Kohlenstoff und 1,3 pC. Wasserstoff.

Kocht man ihn anhaltend mit concentrirter Kalilauge, so wird er mifsfarbig, ohne jedoch wesentlich verändert zu werden. Von chlorsaurem Kali und Salzsäure wird er, wie es scheint, nicht angegriffen.

Noch bleibt die Frage zu beantworten, wohin der bei der Darstellung der Jodsalicylsäuren durch Zusammenschmelzen von Jod mit Salicylsäure eliminirte Wasserstoff kommt. Ich habe in dieser Absicht zahlreiche Versuche angestellt, doch ist es mir nicht gelungen, das Räthsel zu lösen; auch die Vermuthung, dafs die Salicylsäure zu Salylsäure reducirt werde, habe ich nicht bestätigt gefunden.

Oxysalicylsäure : $HO . C_{12}H_5O_4[C_2O_2]O$.

Die Oxysalicylsäure entsteht aus der Monojodsalicylsäure leicht, wenn man diese in concentrirter Kalilauge auflöst und die alkalische Flüssigkeit, ohne das verdunstende Wasser zu ersetzen, einkocht. Bei einer gewissen Concentration, wenn fast alles Wasser vertrieben ist und das wässerige Kali zu schmelzen beginnt, tritt in kurzer Zeit das Jod aus der Verbindung heraus und wird durch die Elemente von Wasserstoffhyperoxyd ersetzt. Um den Punkt zu erkennen, wo alles Jod aus der Verbindung ausgeschieden ist, nimmt man von Zeit zu Zeit kleine Proben der Flüssigkeit und bringt sie in

etwas verdünnte Salz- oder Salpetersäure; entsteht ein Niederschlag von ausgeschiedener schwerlöslicher Jodsalicylsäure, so ist die Reaction noch nicht beendet. Man erkennt auch den Zeitpunkt, wo die Einwirkung des Kali's auf Jodsalicylsäure beginnt, an der Farbenveränderung der Masse, welche, anfangs klar und farblos, sofort gelblich wird und sich zuletzt rasch bräunt.

Ist alles Jod eliminirt, so gieſst man den Inhalt des Gefäſses in ein Becherglas mit Wasser, übersättigt schwach mit Salzsäure, läſst die Flüssigkeit erkalten und filtrirt. Das schwach gelbbraune Filtrat wird so lange mit Aether geschüttelt, als dieser noch etwas aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die Oxysalicylsäure als braun gefärbte Krystallmasse zurück. Diese Krystalle werden in Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Operation wird so oft wiederholt, bis die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit völlig farblos erscheint, worauf man sie zur Krystallisation eindampft. Die sich ausscheidenden Krystalle bilden stark glänzende, concentrisch gruppirte, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln. Die wässerige Lösung dieses Körpers wird nicht wie die der Salicylsäure durch Eisenchlorid tief violett, sondern tief königsblau gefärbt; bringt man zu dieser blauen Flüssigkeit etwas doppelt-kohlensaures Natron, so wird sie prachtvoll violett. Die violette Färbung tritt ebenfalls ein, wenn man zu der Säure Eisenchlorid, Weinsäure und Ammoniak setzt. Ihre Lösung giebt mit essigsaurem Blei einen gelblichweifsen Niederschlag, der in Essigsäure leicht löslich ist, von Wasser nicht gelöst wird.

Salpetersaures Silber wird dadurch in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen aber leicht und völlig reducirt. Die Salze dieser Säure sind sehr unbeständig, die der alkalischen Erden werden bei längerem Stehen ihrer Lösung

an der Luft gebräunt und zersetzt. Mit Alkalien zusammengebracht färbt sich die Säure augenblicklich röthlich, dann rasch braun. Sie krystallisirt ohne Krystallwasser.

0,3455 Grm. der bei 100° C. getrockneten Säure gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt 0,69 Grm. Kohlensäure und 0,123 Grm. Wasser.

Die Formel der Oxysalicylsäure verlangt :

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	54,54	54,4
H_6	6	3,89	3,9
O_8	64	41,57	—
	154	100,00.	

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 193°. In höherer Temperatur, etwa bei 210 bis 212° C., fängt sie an sich zu zerlegen und zerfällt dabei, analog der Salicylsäure und Gallussäure, in Oxyphenylsäure und Kohlensäure :

$$\underbrace{HO.C_{12}H_5O_2[C_2O_2]O}_{\text{Salicylsäure}} = \underbrace{HO.C_{12}H_5O}_{\text{Phenylsäure}} + \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure.}}$$

$$\underbrace{HO.C_{12}H_5O_4[C_2O_2]O}_{\text{Oxysalicylsäure}} = \underbrace{HO.(C_{12}H_5O_2)O}_{\text{Oxyphenylsäure}} + \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure.}}$$

$$\underbrace{HO.C_{12}H_5O_6[C_2O_2]O}_{\text{Gallussäure}} = \underbrace{HO.(C_{12}H_5O_4)O}_{\text{Pyrogallussäure}} + \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Diese Oxyphenylsäure ist nichts anderes als das bekannte Brenzcatechin, sie enthält jedoch bald mehr bald weniger von dem isomeren Hydrochinon beigemengt, und ich glaube, dafs sich letzteres secundär, durch Umlagerung der Elemente aus jenem bildet, besonders da man das Auftreten beider Körper neben einander schon mehr bemerkt hat.

Zur Darstellung der Oxyphenylsäure aus der Oxysalicylsäure wurde letztere mit Bimsstein gemengt und in einer Retorte rasch erhitzt (erhitzt man langsam, so sublimirt etwas unzersetzte Säure); es destillirt dann ein dickflüssiges Oel über, welches zum gröfsten Theil schon im Retortenhals

krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle sind ein Gemenge von Brenzcatechin und Hydrochinon; sie wurden zwischen Papier gepreſst, in wenig Wasser aufgelöst, die Lösung bei niederer Temperatur eingedampft, darauf der Rückstand zwischen 60 bis 70° getrocknet und analysirt.

0,2445 Grm. gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,587 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

Die Formeln des Brenzcatechins und des Hydrochinons verlangen :

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	65,4	65,4
H_6	6	5,4	5,7
O_4	32	29,2	—

Aus der nicht zu concentrirten wässerigen Lösung fällt auf Zusatz von essigsaurem Blei das Brenzcatechininblei als gelblich-weiſser Niederschlag zu Boden, während die Verbindung des Hydrochinons mit essigsaurem Blei in Lösung bleibt. Der Niederschlag wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, gut ausgewaschen, hiernach mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte klare Lösung hinterlieſs beim Eindampfen Brenzcatechin, welches schlieſslich zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt wurde. Der Schmelzpunkt des Sublimates lag bei 100° C. (uncorrigirt). Das reine trockene Brenzcatechin schmilzt nach Eisfeld *) bei 111 bis 112° C. Jener Körper krystallisirt in kleinen rectangulären Säulen, gerade wie Wagner **) von dem Brenzcatechin angiebt, reducirt in der Kälte salpetersaures Silberoxyd, färbt Eisenchlorid tief dunkelgrün und setzt nach einiger Zeit einen schwarzen Niederschlag ab. Versetzt man die durch Eisen grün gefärbte

*) Diese Annalen XCII, 108.

**) Journ. f. pract. Chemie LII, 450.

Flüssigkeit mit etwas doppelt-kohlensaurem Natron, so wird sie intensiv violett; mit Weinsäure, wenig Eisenchlorid und Ammoniak tritt dieselbe Färbung ein.

Das Hydrochinon habe ich an seiner vom Brenzcatechin ganz verschiedenen Krystallform, sowie an seinem characteristischen Verhalten gegen Eisenchlorid, wodurch es in grünes Hydrochinon übergeführt wird, und an dem bedeutend höheren Schmelzpunkt, 165° C., erkannt.

Es ist mir auch gelungen, Brenzcatechin aus der Jodphenylsäure, durch Erhitzen der Monojodsalicylsäure dargestellt, zu erhalten, dadurch, dafs ich die Jodphenylsäure mit Kalilauge ganz in derselben Weise, wie Seite 311 bei der Oxysalicylsäure angegeben ist, behandelte.

Selbstverständlich konnten die so gebildeten Mengen nur sehr gering sein, da das Brenzcatechin fast ebenso empfindlich gegen Kali wie Pyrogallussäure ist, hier unter für sein Bestehen so ungünstigen Verhältnissen gebildet wird. Ich habe das so dargestellte Brenzcatechin in seinem Verhalten gegen Eisenchlorid, salpetersaures Silberoxyd und an seiner Krystallform erkannt.

Neben der Oxysalicylsäure existiren noch drei andere isomere Säuren: die Morinsäure *), die Carbohydrochinonsäure **) und die von Strecker ***) durch Schmelzen der Piperinsäure mit Kalihydrat erhaltene Verbindung. Die beiden letzten Säuren stimmen in allen Reactionen, auch im Krystallwassergehalt und in der Zusammensetzung der Bleisalze überein. Ich halte sie für identisch, seit ich gefunden habe, dafs Carbohydrochinonsäure, aus welcher Hesse †) durch

*) Journ. f. pract. Chemie LII, 472.

**) Hesse, diese Annalen CXIV, 294.

***) Diese Annalen CXVIII, 280.

†) Daselbst CXIV, 294.

trockene Destillation nur Hydrochinon erhalten hat, beim Erhitzen mit Bimsstein Brenzcatechin liefert. Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, daſs dieses Product in Reactionen, Krystallform und Schmelzpunkt genau mit dem Brenzcatechin übereinstimmt. Ich halte darum die von Hesse gemachte Beobachtung, daſs beim Erhitzen der Carbohydrochinonsäure Hydrochinon entstehe, keineswegs für falsch, sondern sehe darin, wie in der Beobachtung von Zwenger und Siebert*), daſs beim Erhitzen des chinasauren Baryts Hydrochinon und Brenzcatechin nebeneinander auftraten, eine weitere Bestätigung meiner Annahme, daſs Brenzcatechin unter Umständen in Hydrochinon übergehen kann. Jene drei Säuren kommen darin überein, daſs sie beim Erhitzen in Kohlensäure und Brenzcatechin zerfallen.

Die Carbohydrochinonsäure, welche sich in manchen Punkten wesentlich von der Oxysalicylsäure unterscheidet, stimmt in anderen so sehr damit überein, daſs ich es für wahrscheinlich halte, daſs beide Säuren unter Umständen in einander übergehen können. Die Carbohydrochinonsäure färbt Eisenchlorid tief dunkelgrün, die Oxysalicylsäure tief königsblau; beide Färbungen werden durch etwas doppelt-kohlensaures Natron in Violett übergeführt, beide werden durch Weinsäure, Eisenchlorid und Ammoniak ebenfalls violett; dieselbe violette Reaction zeigen ihre Salze. Der Schmelzpunkt der Carbohydrochinonsäure liegt bei 207° C. (corrigirt), der der Oxysalicylsäure bei 193° C. (uncorrigirt). Vorsichtig erhitzt, sublimiren beide Säuren theilweise ohne Zersetzung. Die Oxysalicylsäure krystallisirt in wohlausgebildeten Nadeln, die auf den Flächen oft stark glänzen; die Carbohydrochinonsäure krystallisirt auch in Nadeln, aber sie sind nicht so gut ausgebildet und lagern sich nach Hesse während des Stehens

*) Diese Annalen CXV, 108.

in der Mutterlauge leicht in andere Formen (Blättchen) um. Letztere enthält zwei Atome Krystallwasser, erstere keins. Beide Körper geben, in Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei einen Niederschlag, der in Essigsäure löslich ist; eben so reduciren beide in der Kälte salpetersaures Silber nicht, wohl aber beim Erwärmen. Beide werden durch Alkalien braun gefärbt und zerstört; die Salze, welche sie mit alkalischen Erden bilden, werden, in wässeriger Lösung an der Luft stehend, gebräunt.

Ich werde demnächst eine genauere vergleichende Untersuchung dieser beiden Säuren und ihrer Spaltungsproducte, des Brenzcatechins und Hydrochinons, folgen lassen.

Dioxysalicylsäure.

Nachdem ich gefunden hatte, dafs die Monojodsalicylsäure mit solcher Leichtigkeit ihr Jod unter dem Einflufs von wässerigem Kali gegen die Atomgruppe HO_2 austauscht, glaubte ich erwarten zu können, dafs sich die Dijodsalicylsäure ebenso verhalten würde, und durch Austausch von 2 Atomen Jod gegen 2 Atome HO_2 in Dioxysalicylsäure, d. i. Gallussäure, übergehen würde. Meine Erwartungen sind zwar bestätigt worden, doch war der Erfolg nicht ganz der erwünschte, indem die gebildete Dioxysalicylsäure durch den Einflufs des Alkali's gröfstentheils weitere Zerlegungen erfährt.

Läfst man auf Dijodsalicylsäure ganz unter denselben Verhältnissen, wie ich bei der Darstellung der Oxysalicylsäure angegeben habe, heifse starke Kalilauge einwirken, so entsteht leicht Jodkalium, und man erkennt die Beendigung der Reaction eben so wie dort daran, dafs die Masse, zu verdünnter Säure gebracht, keine schwer lösliche Dijodsalicylsäure mehr ausscheidet. Die entstandene Säure, durch Schütteln der schwach sauren Lösung mit Aether aus der Flüssigkeit ausgezogen, bleibt nach dem Verdunsten des

Aethers als tief dunkelbraun gefärbte krystallinische Masse zurück. Diese wurde in Wasser aufgelöst, mit essigsaurem Blei gefällt, der Bleiniederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte schwach weingelbe Flüssigkeit färbte sich beim Eindampfen an der Luft braun, und setzte bei hinlänglicher Concentration braune, schlecht ausgebildete Krystalle ab. Bei raschem Verdunsten der Lösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure erhielt ich eine ziemlich farblose krystallinische Masse, welche jedoch nicht reine Gallussäure war und bei der Verbrennung einen viel höheren Kohlenstoffgehalt gab. Bei näherer Betrachtung der Substanz stellte sich heraus, dafs sie ein Gemenge von Dioxysalicylsäure (Gallussäure) und Dioxyphenylsäure (Pyrogallussäure) war. Das Kali wirkt demnach auf die im status nascens befindliche Gallussäure wie eine erhöhte Temperatur. Da ich das Gemenge durch Krystallisation nicht trennen konnte, so versuchte ich alles durch Sublimation in Pyrogallussäure zu verwandeln, um diese zu analysiren. Die erhaltene Menge war jedoch, nachdem sie gereinigt war, viel zu gering, als dafs ich eine Elementaranalyse damit hätte anstellen können. Der gereinigte Körper besafs übrigens alle Eigenschaften der Pyrogallussäure, er krystallisirte in denselben Blättchen, sublimirte beim Erhitzen, färbte Eisenchlorid braun, Eisenoxydulsalze blau, welche Färbung durch geringe Mengen doppelt-kohlensauren Natrons violett wurde, reducirte salpetersaures Silber in der Kälte augenblicklich, färbte Kalkmilch violett, und wurde in Berührung mit Aetzkali dunkelbraun.

Versuche, die Gallussäure aus der leichter darstellbaren Dibromsalicylsäure zu gewinnen, gaben kein besseres Resultat; die gebildete Gallussäure war ebenfalls mit viel Pyrogallussäure gemengt.

Obschon obiges Verhalten nicht bezweifeln läfst, dafs die Dioxysalicylsäure identisch mit der Gallussäure ist, so suchte ich doch nach einem anderen Wege, um sie wo möglich in einem zur Analyse hinlänglich reinen Zustande darzustellen. Ich erhitzte zu diesem Zweck Dijodsalicylsäure mit Silberoxyd in einer verschlossenen Röhre; beide wirkten jedoch bei einer Temperatur von 200° C. noch nicht aufeinander ein. Darauf habe ich, um die Neigung des Alkali's, der Verbindung Kohlensäure zu entziehen, zu mäfsigen, die Dijodsalicylsäure mit überschüssigem kohlensaurem Alkali 4 bis 6 Stunden auf 150° C. erhitzt. Der Inhalt der Röhre war tief dunkelbraun gefärbt, sie hatte beim Oeffnen keine Spannung, alles Jod war an das Kali getreten und die durch das Jod ausgeschiedene Kohlensäure von dem überschüssigen kohlensauren Kali gebunden. Der Inhalt der Röhre wurde darauf in einem Becherglas schwach mit Salzsäure übersättigt und mit Aether wiederholt geschüttelt. Der Aether hinterliefs nach dem Verdunsten eine braune Krystallmasse, die aus einem Gemenge von Salicylsäure, Oxysalicylsäure und Dioxysalicylsäure bestand. In der Dijodsalicylsäure war also merkwürdiger Weise das Jod theilweise rückwärts durch Wasserstoff substituirt worden. Das Gemenge der Säuren wurde in Wasser gelöst und mit essigsaurem Blei versetzt, wodurch dioxy- und oxysalicylsaures Blei niederfiel, während die Salicylsäure in Lösung blieb. Aus dieser Lösung wurde das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoffgas gefällt; nach dem Abfiltriren und dem Verdunsten derselben blieben lange farblose Nadeln zurück, die alle Eigenschaften der Salicylsäure trugen, auch Eisen violett färbten. Bei mehreren Verbrennungen ergaben sie 57 bis 58 pC. Kohlenstoff und 4 pC. Wasserstoff; die Salicylsäure fordert 60,8 pC. Kohlenstoff und 4,3 pC. Wasserstoff. Die so erhaltene Salicylsäure enthielt also Spuren von Oxysalicylsäure beigemengt, deren Bleisalz durch die von der Dioxy- und

Oxysalicylsäure ausgetriebene Essigsäure theilweise in Lösung gehalten wurde; sie hatte auch daher die Eigenschaft, salpetersaures Silber in wässeriger Lösung beim Erwärmen schwach zu reduciren.

Den durch Fällen mit essigsaurem Blei erhaltenen Niederschlag zerlegte ich ebenfalls mit Schwefelwasserstoff und dampfte die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ein; sie setzte bei hinlänglicher Concentration Krystallnadeln ab, deren Verbrennung immer einen für die Gallussäure um mehrere Procente zu hohen Kohlenstoffgehalt gaben, welche Differenz von beigemengter Oxysalicylsäure, vielleicht auch etwas Pyrogallussäure, herrührte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhielt ich eine geringe Menge einer Substanz, welche Eisenchlorid schwarzblau färbte, salpetersaures Silber nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen reducirte und von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt wurde. 0,1529 Grm. derselben bei 100° getrocknet und im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,269 Grm. Kohlensäure und 0,051 Grm. Wasser, oder 48 pC. Kohlenstoff und 3,6 pC. Wasserstoff. Die Formel der Gallussäure verlangt 49,4 pC. Kohlenstoff und 3,5 pC. Wasserstoff. Der Kohlenstoff ist also um 1,4 pC. zu gering gefunden, welche Differenz vielleicht durch die sehr geringe Menge der zur Analyse verwendeten Substanz verursacht ist.

Wenn schon die Uebereinstimmung dieser Zahlen mit der procentischen Zusammensetzung der Gallussäure nicht sehr gut ist, so bin ich doch davon abgestanden, neue Mengen dieses im absolut reinen Zustande so schwer darstellbaren Productes zum Zweck der Analyse zu bereiten, um so mehr, als nicht blofs die Eisenreaction und das sonstige Verhalten derselben, sondern auch die ganz analoge Bildungsweise der der Gallussäure so ähnlichen Oxysalicylsäure gar nicht bezweifeln läfst, dafs die aus der Dijodsalicylsäure durch Ein-

wirkung der Alkalien dargestellte Säure identisch mit der Gallussäure ist.

Vergleicht man die Oxysalicylsäure, Carbohydrochinonsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure und das Brenzcatechin, so erkennt man leicht schon aus dem ähnlichen Verhalten gegen die verschiedenen Agentien, dafs sie einander nahe verwandt sind. Alle diese Körper werden durch Eisenoxydsalze, indem sie sie zu Oxydulsalzen reduciren, gefärbt. Diese Farben gehen bei dem einen wie bei dem andern auf Zusatz von doppelt-kohlensaurem Natron, oder von Weinsäure und Ammoniak in Violett über; ein Violett, welches, wenn die Reaction mit der nöthigen Sorgfalt angestellt wird, im Farbenton bei den verschiedenen Körpern nicht im geringsten verschieden ist. Dann zeichnen sie sich durch ihre aufserordentliche Empfindlichkeit gegen Alkalien und alkalische Erden aus; die Verbindungen mit denselben werden bei Luftzutritt sämmtlich zerstört, indem sie Sauerstoff aufnehmen und sich braun färben; vorzüglich tritt dieses bei dem Brenzcatechin und der Pyrogallussäure hervor. Ebenso zeigen sie die gröfste Uebereinstimmung in ihrem Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd, welches die primären Säuren nur in der Wärme reduciren, während die Spaltungsproducte mit der gröfsten Leichtigkeit schon in der Kälte die Reduction bewirken.

Sollte man dahin gelangen, zu erkennen, dafs die Monooxysalicylsäure und Carbohydrochinonsäure Modificationen ein- und desselben Körpers sind, so würde dadurch die Vermuthung, dafs die Salicylsäure mit ihren Derivaten zur Chinasäure in nächster Beziehung stehe, eine kräftige Stütze gewinnen; eine Vermuthung, für welche besonders das gleiche Verhalten der Oxysalicylsäure und Chinasäure beim Erhitzen spricht, wodurch beide Brenzcatechin und Hydrochinon geben.

Jedenfalls deuten diese Thatsachen darauf hin, dafs alle diese Körper ein gemeinschaftliches Radical, das Phenylradical, enthalten.

Ueber die Bromsubstitutionsproducte des Bromäthyls und die Umwandlung des Alkohols zu Glycol;

von *E. Caventou* *).

Man kennt durch Regnàult's schöne Untersuchungen die Beziehungen der Isomerie, welche zwischen den Chlorsubstitutionsproducten des Chloräthyls einerseits und dem Chloräthylen und seinen Chlorsubstitutionsproducten andererseits statthaben. Man weifs aufserdem durch Beilstein's Untersuchungen, dafs das durch Substitution aus Aldehyd erhaltene Chloräthyliden mit dem gechlorten Chloräthyl identisch ist. Weniger ist über die Beziehungen bekannt, in welchen die entsprechenden Bromverbindungen zu einander stehen. Die über diesen Gegenstand von mir ausgeführten Untersuchungen haben zu Resultaten geführt, welche mir für die Betrachtung der isomeren Substanzen im Allgemeinen beachtenswerth scheinen.

Ich habe die Bromsubstitutionsproducte des Bromäthyls durch Erhitzen des letzteren mit Brom in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 170° nach dem von Hofmann angegebenen Verfahren dargestellt. Durch wiederholte fractionirte Destillation des Products liefsen sich zwei bestimmte Verbindungen isoliren. Das erste siedet bei 110 bis 112°, hat bei 0° das spec. Gew. 2,135; es ist einfach-gebromtes Bromäthyl (C_2H_4Br)Br und mit dem Bromäthylen isomer. Das zweite siedet bei 187°,

*) Compt. rend. LII, 1330.

hat bei 0° das spec. Gew. 2,659; es ist zweifach-gebromtes Bromäthyl ($C_2H_3Br_2$)Br und merkwürdiger Weise mit dem von Wurtz*) beschriebenen einfach-gebromten Bromäthylen identisch. Der Siedepunkt der letzteren Substanz ist nämlich auch 187°, das spec. Gew. wurde = 2,620 bei 23° gefunden.

Es geht hieraus hervor, dafs bei den Bromverbindungen nur für das Glied $C_2H_4Br_2$ Isomerie, für das folgende Glied $C_2H_3Br_3$ aber Identität stattfindet.

Aber noch in einer anderen Beziehung scheinen sich die Bromverbindungen anders zu verhalten wie die Chlorverbindungen. Das gebromte Bromäthyl (C_2H_4Br)Br ist mit dem Bromäthyliden nicht identisch. Letzteres bildet sich bekanntlich durch die Einwirkung von Phosphorsuperbromid auf Aldehyd. Ungleich den mit ihm isomeren Substanzen, dem einfach-gebromten Bromäthyl und dem Bromäthylen, läfst es sich nicht unzersetzt verflüchtigen. Ich fand diese schon von Wurtz erwähnte Thatsache bestätigt und zweifle nicht daran, dafs die eben genannten drei Körper unter einander wirklich verschieden sind.

Nachdem die Isomerie des einfach-gebromten Bromäthyls und des Bromäthylens constatirt war, erschien es von Interesse, beide Substanzen denselben Einwirkungen zu unterwerfen, um zu erfahren, welchen Einfluſs die Molecularanordnung auf den Erfolg dieser Einwirkungen ausüben könne.

Bekanntlich giebt das Bromäthylen bei dem Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali Bromkalium und essigsaures Aethylen (einfach-essigsauren Glycoläther); ich habe das einfach-gebromte Bromäthyl derselben Einwirkung unterworfen. Nach zweitägigem Erhitzen desselben mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali auf 140° hatte sich Bromkalium gebildet und aus der Flüssigkeit konnte

*) Diese Annalen CIV, 243.

ich eine gewisse Menge essigsaures Aethylen isoliren. Dieses letztere gab durch Zersetzung mittelst Baryt Glycol, welches nach Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Glycol identisch befunden wurde.

Dieses Resultat scheint mir in zweierlei Hinsicht beachtenswerth zu sein. Einmal thut es dar, dafs in diesem Falle die Verschiedenheit der Molecularanordnung der beiden Bromverbindungen verschwindet vor der Energie der Eigenschaften des Broms, nämlich der vorwaltenden Verwandtschaft desselben zu einem Metall. Zweitens zeigt dieses Resultat, wie man durch eine Reihe regelmäfsiger Umwandlungen vom Alkohol zum Glycol übergehen kann.

Diese Untersuchungen wurden in Wurtz' Laboratorium und auf Dessen Anregung ausgeführt.

Notiz über Aethylenplatinchlorid;

von *Peter Griefs* und Dr. *C. A. Martius.*

Schon vor ungefähr 30 Jahren hat Zeise bei der Einwirkung von Platinchlorid auf Alkohol einen Körper erhalten, den er nach der Formel $C_4H_4Pt_2Cl_2$ zusammengesetzt betrachtete. Er hat diese Formel durch die Analyse von Doppelverbindungen, welche derselbe mit einigen Chlormetallen bildet, controlirt. Die Chlorkaliumverbindung hat nach ihm die Zusammensetzung : $C_4H_4Pt_2Cl_2$, KaCl. Analog ist die Chlorammoniumverbindung zusammengesetzt. Zeise hat ferner noch die Beobachtung gemacht, dafs sein Platinkörper sich auch direct mit Ammoniak verbindet, und zwar giebt er der resultirenden Verbindung die Formel : $C_4H_4Pt_2Cl_2$, NH_3.

Gegen die Richtigkeit dieser Formeln hat Liebig, von gewissen theoretischen Ansichten ausgehend, Einwendungen gemacht. Die dadurch angeregte Debatte hat jedoch keineswegs über die Constitution dieser Verbindungen entschieden. Wir haben versucht, durch die Darstellung und Analyse neuer Doppelverbindungen Anhaltspunkte zu gewinnen, um besser den Werth der über die Zusammensetzung der Zeise'schen Verbindungen ausgesprochenen Ansichten würdigen zu können.

Zunächst haben wir uns jedoch Aufklärung über die Natur des Gases verschaffen wollen, welches unter mannigfachen Bedingungen so leicht aus den Zeise'schen Körpern gewonnen werden kann. Wir haben zu diesem Zwecke das oben erwähnte Kalisalz bis gegen 200° erhitzt und das sich entbindende Gas in Bromwasser aufgefangen. Es wurde auf diese Weise alsbald eine ölige Flüssigkeit erhalten, deren Identität mit Bromäthylen sich mit Leichtigkeit nachweisen liefs. Das Auftreten des Gases scheint nach folgender Gleichung stattzufinden :

$$C_4H_4Pt_2Cl_2, KaCl = Pt_2Cl_2 + KaCl + C_4H_4.$$

Die Bildung von ölbildendem Gas sowohl, als auch die Analyse mehrerer von uns dargestellten Salze, sprechen mit Bestimmtheit für die ursprünglich von Zeise für seine Verbindungen entwickelten Formeln, und widersprechen eben so entschieden der von Liebig gemachten Annahme, dafs die Gruppe C_4H_5O in ihnen enthalten sei.

Wir haben das Aethylenplatinchlorid (welchen Namen wir für die Zeise'sche Verbindung vorschlagen) sowohl mit ein-, als auch mit zweiatomigen organischen Basen verbunden. Ebenso haben wir Verbindungen desselben mit den Chloriden dieser Basen dargestellt. Wir haben gefunden, dafs die so gewonnenen Körper sich in zwei Reihen ordnen, welche sich in vieler Beziehung mit gewissen Klassen von Verbindungen vergleichen lassen, die das Platinchlorür mit Basen bildet.

Betrachtet man das Aethylenplatinchlorid als das Chlorid eines einatomigen Radicals, nämlich als : $(C_4H_4Pt_2Cl)Cl$, so stellt sich in der That ein sehr einfaches Verhältnifs zwischen gewissen Platinchlorür- und Aethylenplatinchloridverbindungen heraus.

Platinchlorürverbindungen.	*Aethylenplatinchloridverbindungen.*
Erste Reihe *).	
$(Pt)Cl$	$(C_4H_4Pt_2Cl)Cl$
$H_4NCl, PtCl$	$H_4NCl, (C_4H_4Pt_2Cl)Cl$
$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl, PtCl$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl,(C_4H_4Pt_2Cl)Cl$
$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2, 2\,PtCl$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2, 2\,(C_4H_4Pt_2Cl)Cl$
Zweite Reihe.	
$\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$	$\left.\begin{matrix}H_3\\(C_4H_4Pt_2Cl)\end{matrix}\right\}NCl$
$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\\(C_4H_4Pt_2Cl)\end{matrix}\right\}NCl$
$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\H\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\H\\(C_4H_4Pt_2Cl)\end{matrix}\right\}NCl$
$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_4\\Pt_2\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_4\\2\,(C_4H_4Pt_2Cl)\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$

Die in dem vorstehenden Verzeichnifs aufgeführten Verbindungen des Aethylenplatinchlorids mit Ammoniak und Chlorammonium sind schon von Zeise beschrieben worden; die übrigen haben wir sämmtlich neu zugefügt. Ebenso ist ein grofser Theil der verzeichneten Platinchlorürkörper von uns neu dargestellt worden. Leider sind wir bis jetzt noch nicht im Stande, uns mit aller Ausführlichkeit über diese, zum Theil sehr schön krystallisirten Körper zu verbreiten. Es möge jedoch schon hier die Erwähnung einer Beobachtung Platz finden, welche dem im Obigen angedeuteten formellen

*) Wir haben es nicht für nöthig erachtet, diesen Formeln Namen beizufügen, da die angezogenen Beispiele wohlbekannten Körpergruppen angehören.

Zusammenhang der Aethylenplatinchlorid- und Platinchlorürverbindungen eine mehr thatsächliche Stütze zu geben scheint. Wird nämlich der in Wasser sehr leicht lösliche, oben mit der Formel: $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2,\ 2(C_4H_4Pt_2Cl)Cl$ aufgeführte Körper in wässeriger Lösung gekocht, so entweicht sofort viel Gas und in demselben Augenblick scheiden sich schöne gelbe, in Wasser schwerlösliche Blättchen aus, denen die Formel: $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_4\\Pt_2\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$ zukommt. Folgende Gleichung mag diese Umsetzung versinnlichen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2,\ 2(C_4H_4Pt_2Cl)Cl}_{\text{Salzsaures Aethylendiamin mit Aethylenplatinchlorid}} =$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_4\\Pt_2\end{matrix}\right\}N_2Cl_2}_{\text{Aethylendiplatammoniumchlorür.}} + 2C_4H_4 + 2HCl + 2PtCl$$

Am Schlusse dieser Notiz möge noch die Bemerkung Platz finden, dafs wahrscheinlich die von Böttger, Berthelot u. A. beobachteten Verbindungen des Acetylengases mit Kupferchlorür und anderen Metallsalzen sich dem Aethylenplatinchlorid anreihen. Wir werden versuchen, ob sich letzteres ebenfalls direct, durch Einwirkung von Platinchlorür auf ölbildendes Gas, erhalten läfst.

Obige Beobachtungen wurden im Laboratorium des Royal College of Chemistry zu London gesammelt.

Ueber eine Verbindung des Aldehyds mit Aethylenoxyd;

von *A. Wurtz* *).

Da das Aethylenoxyd sich direct mit Glycol zu Polyäthylenalkoholen vereinigt, wollte ich mich vergewissern, ob das Aldehyd, welches mit dem Aethylenoxyd isomer ist und sich wie dieses mit Säuren verbindet, sich auch mit Glycol vereinigen läfst. Es würden sich dann Verbindungen bilden, die mit den Polyäthylenalkoholen isomer wären. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt; meine Versuche ergaben das unerwartete Resultat, dafs das Aldehyd aus dem Glycol Wasser austreten läfst und sich mit dem auf diese Art entstehenden Aethylenoxyd vereinigt.

Erhitzt man 8 Tage lang Aldehyd mit überschüssigem Glycol im Wasserbad, so verschwindet die erstere Substanz ohne dafs das Gemische sich bräunt. Unterwirft man das Product der fractionirten Destillation, so geht unter 100° eine flüchtige Flüssigkeit, dann Wasser und zuletzt Glycol über. Aber die Menge des letzten Körpers ist kleiner, als die ursprünglich angewendete.

Man entwässert die zuerst übergegangene Flüssigkeit mittelst kohlensauren Kali's und reinigt sie durch wiederholte Rectification. Sie ist farblos, klar, von angenehmem, etwas durchdringendem, an den des Aldehyds erinnerndem Geruch. Das spec. Gew. ist bei 0° = 1,0002. Der Siedepunkt liegt bei 82°,5, bei 765,8^{mm} Barometerstand. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4H_8O_2$, welche in der Bestimmung der Dampfdichte Bestätigung fand. Der Versuch ergab die letztere = 3,103, während sie sich = 3,047 berechnet.

*) Compt. rend. LIII, 378.

Man sieht, dafs der neue Körper zweifach-condensirtes Aethylenoxyd oder Aldehyd darstellt. Seiner Bildungsweise nach kann man ihn als eine Verbindung dieser beiden Substanzen betrachten, welche Verbindung entstanden wäre gemäfs der Gleichung :

$$\underset{\text{Glycol}}{C_2H_6O_2} + \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} = \underset{\text{Neue Verbindung.}}{C_4H_8O_2} + H_2O$$

Wenn das Aldehyd Aethylidenoxyd ist, so ist die neue Verbindung ein gemischtes Oxyd, Aethylen-Aethyliden-Oxyd. Sie ist löslich in ihrem $1^1/_2$ fachen Volum Wasser, wird aber durch Chlorcalcium und Kali wieder aus dieser Lösung ausgeschieden. Durch Salpetersäure wird sie lebhaft angegriffen; es bilden sich unter anderen Producten Glycolsäure und Oxalsäure. Durch Aetzkali wird sie nicht verändert. Sie reducirt bei 100°, aber langsam und unvollständig, die ammoniakalische Lösung des salpetersauren Silbers.

Erhitzt man dieses gemischte Oxyd mit Essigsäure auf 140°, so bildet sich zweifach-essigsaurer Glycoläther. Es liefs sich eine beträchtliche Menge des letzteren Körpers isoliren, welcher bei 187° siedete und aus welchem durch Behandlung mit Barythydrat Glycol dargestellt wurde. Aber aufser dem zweifach-essigsauren Glycoläther bildet sich bei dieser Reaction noch eine viel flüchtigere Flüssigkeit, deren äufserst scharfer Geschmack an den von Bauer's Acraldehyd erinnert.

Ich habe diesen Angaben noch hinzuzufügen, dafs das Aethylenoxyd und das Aldehyd bei mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade sich nicht mit einander vereinigen. Das Aldehyd verharzt unter diesen Umständen, wie es diefs bei der Einwirkung von Aetzkali thut. Das Aethylenoxyd bleibt unverändert, und man findet es seiner ganzen Menge nach wieder, wenn das Aldehyd vollständig verschwunden ist.

Ueber einige Zersetzungen des Acetylchlorids;

von *H. Hübner*.

(Am 3. August 1861 der belgischen Academie zu Brüssel mitgetheilt.)

1. *Einwirkung von Phosphorchlorid.* — Die grofse Leichtigkeit, mit welcher das Phosphorchlorid Chlor gegen Sauerstoff austauscht, macht es natürlich zu einem geeigneten Mittel, sauerstoffhaltige Chloride in sauerstofffreie überzuführen. Bekanntlich wurde es auch zu diesem Zwecke angewandt *), und es gelang so, aus dem Benzoylchlorid die Verbindung $C_7H_5Cl_3$ darzustellen. Dagegen setzen sich der Bereitung der entsprechenden Verbindung aus Acetylchlorid und Fünffach-Chlorphosphor Schwierigkeiten entgegen, deren Grund in der Mannigfaltigkeit der hierbei eintretenden Zersetzungen zu suchen ist. Im letzten Falle wird nämlich der gröfste Theil des Phosphorchlorids zur Bildung von Phosphorchlorür, Salzsäure und gechlorten Acetylchloriden verwandt, wie sich diefs aus der folgenden Mittheilung ergeben soll.

Schliefst man Acetylchlorid und Fünffach-Chlorphosphor in eine Glasröhre ein und erhitzt längere Zeit auf 100° oder wenige Minuten auf 190°, so erfolgt eine Einwirkung, nach deren Beendigung nur noch Flüssigkeit im abgekühlten Rohr vorhanden ist. Beim Oeffnen desselben entweicht ein Strom von Salzsäure, und aus dem zurückbleibenden Flüssigkeitsgemisch können dann durch Destillation folgende Bestandtheile abgesondert werden.

Zuerst geht als hauptsächlichster Antheil des Gemisches bei 78° siedendes Phosphorchlorür über, welches daran erkannt wurde, dafs es mit Wasser in Salzsäure und phos-

*) Schischkoff u. Rosing, Compt. rend. XLVI, 365 u. F. Beilstein, diese Annalen CXVI, 355.

phorige Säure zerfiel. Die entstandene phosphorige Säure liefs sich leicht nachweisen durch die Eigenschaften, aus Sublimatlösung Calomel zu fällen und beim Eindampfen Phosphorwasserstoff zu entwickeln.

Nachdem alles Phosphorchlorür und etwas Phosphoroxychlorid übergegangen war, stieg der Siedepunkt langsam weiter auf 118° und blieb dann einige Zeit stetig. Die bei diesem Wärmegrad übergegangene Flüssigkeitsmenge erwies sich als Trichloracetylchlorid, da sie mit starkem Weingeist behandelt den in Wasser unlöslichen Trichloressigäther bildete, der bei der Verbrennung und Chlorbestimmung folgende Zahlen gab :

0,2230 Grm. Substanz gaben 0,0573 H_2O und 0,2046 CO_2.

0,2466 Grm. Substanz gaben 0,5585 AgCl.

	berechnet		gefunden
C_4	48	25,06	25,04
H_5	5	2,61	2,82
Cl_3	106,5	55,61	56,04
O_2	32	—	—

Auf das Trichloracetylchlorid folgte bei der Destillation eine sehr geringe Menge eines in Wasser unlöslichen, stark riechenden und die Augen angreifenden Oels, aus welchem sich in der kalten Vorlage Krystalle absetzten. Ein Versuch, das Oel durch Destillation von den Krystallen zu trennen, mifslang, da die Krystalle den Siedepunkt erhöhten und mit übergingen. Dagegen wurde durch Zufall ein Tropfen dieses Oels erhalten, der keine Krystalle absetzte und nur bei 60° zu sieden schien. Dieser gab zu einer Chlorbestimmung verwandt folgende Werthe :

0,1987 Grm. Substanz gaben 0,6308 Grm. AgCl,

d. h. 80,5 pC. Cl; eine Formel $C_2H_3Cl_3$ verlangt 79,77 pC. Cl.

Zuletzt blieb im Destillirgefäfs noch eine geringe Menge einer krystallinischen, in Wasser unlöslichen Verbindung zurück, welche, nachdem sie zweimal aus Aether umkrystallisirt

worden war, weifse federförmige Krystalle bildete, die einen schwachen Geruch besafsen und bei 180 bis 181° schmolzen und kochten und sich bei sehr geringer Wärme verflüchtigten. Die Menge dieser Verbindung reichte nur zu einer Chlorbestimmung aus, welche auf folgende Zusammensetzung hinweist:

0,2435 Grm. Substanz gaben 0,8600 AgCl,
d. h. 87,35 pC. Cl. Die Verbindung C_2HCl_3 verlangt 87,65 pC. Cl.

Aus diesem Versuch geht demnach hervor, dafs bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Acetylchlorid hauptsächlich folgende Verbindungen entstehen:

C_2H_2ClOCl; C_2HCl_2OCl; C_2Cl_3OCl *);

aber wahrscheinlich auch:

$C_2H_3Cl_3$; $C_2H_3Cl_4$; C_2HCl_5 u. C_2Cl_6.

Da nun in den meisten dieser Verbindungen mittelst Phosphorchlorid Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, so lag es nahe, eine gleiche Einwirkung des Phosphorchlorids bei sauerstofffreien Verbindungen vorauszusetzen. Der Versuch hat nun auch in einigen Fällen diese Voraussetzung bestätigt. So gaben 6 Grm. Elaylchlorür mit der zur Bildung von $C_2H_3Cl_3$ nöthigen Menge PCl_5 nach dem Erhitzen auf 150° neben Salzsäure das erwähnte Chlorid, freilich etwas verunreinigt durch chlorreichere Verbindungen, wie folgende Analyse zeigt:

0,2582 Grm. Substanz gaben 0,0563 H_2O und 0,1654 CO_2.
0,2121 Grm. Substanz gaben 0,6842 AgCl.

		berechnet		gefunden
d. h.	C_2	24	17,97	17,47
	H_3	3	2,24	2,42
	Cl_3	106,5	79,77	80,12

Dieses Trichlorid unterscheidet sich wesentlich durch den Geruch von dem gleich zusammengesetzten aus Acetylchlorid.

Um noch einige Fälle zu nennen, wo das Phosphorchlorid

*) Chloral konnte unter diesen Verbindungen nicht nachgewiesen werden.

Wasserstoff durch Chlor ersetzt, mufs erstens angeführt werden, dafs auch Jodäthyl mit Fünffach-Chlorphosphor erhitzt Salzsäure entwickelt und eine rothe krystallinische Jod- und Phosphor-Verbindung abscheidet; es wird diese Zersetzung noch genauer untersucht werden.

Zweitens aber will ich besonders darauf hinweisen, dafs derartige Zersetzungen des Phosphorchlorids schon früher mitgetheilt worden sind; z. B. machte es Kekulé*) wahrscheinlich, dafs einfach-gechlortes Benzoylchlorid mit Phosphorchlorid behandelt in zweifach-gechlortes Benzoylchlorid übergeht. Wurtz**) stellte mit Phosphorchlorid aus $C_{10}H_{22}$ $C_{10}H_{20}Cl_2$ u. $C_{10}H_{18}Cl_4$ dar. Und ferner hat Henke***) das Phosphorchlorid bei Einwirkung von Acetamid und Butyramid in Phosphorchlorür umgewandelt.

Die Darstellung von Elaylchlorid, unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorchlorür, durch Einleiten von Leuchtgas in Phosphorchloriddampf, in der Art, wie Guthrie†) Amylenchlorid dargestellt hat, ist mir nicht gelungen.

Fafst man nun die Wirkungsweise des Phosphorchlorids auf Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Verbindungen zusammen, so findet man, dafs es entweder 1 Atom Sauerstoff gegen 2 Atome Chlor eintauscht, oder zweitens OH durch 1 Atom Chlor unter Salzsäurebildung ersetzt; diefs geschieht wahrscheinlich dann, wenn Sauerstoff und Wasserstoff in enger Verbindung stehen. Auch in diesem zweiten Falle geht Phosphorchlorid in Phosphoroxychlorid über. Drittens aber, wenn der Sauerstoff gleichsam sehr fest gehalten wird (wenn er im Radical steht), wird in der sauerstoffhaltigen Verbin-

*) Kekulé, diese Annalen CXVII, 150.

**) Wurtz, daselbst XCVI, 368.

***) Henke, daselbst CVI, 272.

†) Guthrie, Journal of the Chemical Society, Vol. XIV, 137.

dung Wasserstoff durch Chlor ersetzt und es bildet sich Salzsäure und Phosphorchlorür. Diese letzte Art von Zersetzung tritt auch bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf sauerstofffreie Verbindungen ein, da hier gar kein Sauerstoff vom Phosphorchlorür angezogen werden kann.

2. *Einwirkung von Cyansilber.* — Bei der auffallenden Gleichartigkeit der meisten Benzoyl- und Acetylverbindungen konnte man, seit Wöhler und Liebig *) in ihrer grofsen Arbeit über Bittermandelöl das Benzoylcyanür beschrieben hatten, das Bestehen eines Acetylcyanürs fast sicher voraussagen. Der folgende Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

Bringt man AgCN und Acetylchlorid in der Kälte zusammen, so tritt augenblicklich keine Einwirkung ein; man hat Zeit, diese beiden Stoffe in ein Glasrohr einzuschliefsen, um sie zur raschen Einleitung und Vollendung ihrer Umsetzung 1 bis 2 Stunden auf 100° erhitzen zu können. Bei nachherigem Oeffnen der Röhre bemerkt man einen sehr geringen Druck und einen blausäure- und acetamidartigen Geruch. Vereinigt man die Röhre mit einem Kühler und erhitzt sie, so geht zuerst eine zwischen 80 und 90° siedende farblose Flüssigkeit über, darauf bei gesteigerter Hitze eine geringe Menge einer sehr viel höher siedenden Verbindung. Die zwischen 80 und 90° übergegangene Flüssigkeit zeigte bei wiederholter Destillation, durch welche sie von etwas Blausäure befreit wurde, einen sehr stetigen Siedepunkt von 93°. Ihre Analyse gab folgende Werthe :

I. 0,2675 Grm. Substanz gaben 0,1182 H_2O und 0,5142 CO_2.

II. 0,1421 Grm. Substanz gaben 0,0654 H_2O und 0,2699 CO_2.
0,1949 Grm. Substanz gaben 0,6236 $H_4NClPtCl_2$ = 0,2753 Pt.
0,1867 Grm. Substanz gaben 0,3444 AgCN.

*) Wöhler u. Liebig, diese Annalen III, 267.

	berechn. für C_2H_3OCN		gefunden	
			I.	II.
d. h. C_3	36	52,18	52,43	51,81
H_3	3	4,30	4,91	5,11
O	16	23,17	—	—
N	14	20,29	20,14	—
			19,34 (als AgCN).	

Die Cyanbestimmung wurde durch Zersetzung des Cyanacetyls mit salpetersaurem Silber in einer zugeschmolzenen Röhre ausgeführt. — Das Cyanacetyl besitzt folgende Eigenschaften : Es siedet also bei 93°, ist leichter als Wasser und löst sich nach und nach wie Chloracetyl darin auf, und zwar unter Bildung von Blausäure und Essigsäure, da man mit seiner wässerigen Lösung einerseits Berlinerblau und die rothe Färbung mit Schwefelammonium und Eisenchlorid, andererseits mit Schwefelsäure und Weingeist einen sehr starken Geruch nach Essigäther erzeugen kann. Die Verbindung riecht natürlich nach Blausäure und Essigsäure; an der Luft verwandelt sie sich in Krystalle, die in Wasser löslich sind. Beim Stehen in Gläsern, die mit Glasstopfen verschlossen sind, bleibt sie lange klar und unverändert. In mit Kork verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt oder mit festem Kalihydrat oder Natrium behandelt, geht sie in ein in Wasser unlösliches Oel über. Das Kali wirkt erst beim Schütteln ein, aber dann unter starker Erhitzung, so dafs man gut kühlen mufs, um nicht alles Acetylcyanür zu verdampfen.

Dieses in Wasser unlösliche Oel, welches auch die letzten Tropfen des Destillats bei der Darstellung des Cyanacetyls bildet, mit Wasser gewaschen, gesteht zu einer strahlig-krystallinischen Masse, besonders bei der Berührung mit einem spitzen Gegenstand. Merkwürdiger Weise führt die Verbrennung und Stickstoffbestimmung dieser Krystalle zu derselben Zusammensetzung, die das flüssige Cyanacetyl besitzt.

0,2189 Grm. Substanz gaben 0,6954 $H_4NCl.PtCl_2$ u. 0,3070 Pt.

I. 0,1020 Grm. Substanz gaben 0,0496 H_2O u. 0,1945 CO_2.

II. 0,2654 Grm. Substanz gaben 0,1110 H_2O u. 0,5075 CO_2.

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C_2	36	52,18	52,00	52,15
H_2	3	4,30	5,40	4,64
O	16	23,17	—	—
N	14	20,29	19,89	—

Diese feste Verbindung schmilzt bei 69° und siedet bei 170° und kann bei geringer Wärme lange flüssig bleiben, nach und nach krystallisirt sie dann in sehr grofsen Tafeln aus. Sie ist löslich in Weingeist, Aether, englischer Schwefelsäure, starker Essigsäure und starkem Ammoniak. Mit Kalilauge gekocht entwickelt sie Ammoniak.

Ueber den Grund der Verschiedenheit der hier beschriebenen gleich zusammengesetzten Cyanverbindungen hoffe ich später einige Mittheilungen machen zu können.

Gent, Laboratorium des Prof. Kekulé.

Vorläufige Notiz über eine neue, mit der Benzoësäure homologe Säure;

von *A. H. Church.**)

Versuche sind angestellt worden, die Oxydation des Benzols mittelst einer Mischung aus zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu bewirken; es fand sich jedoch, dafs der Kohlenwasserstoff unangegriffen blieb. Nicht so verhalten sich die anderen Glieder derselben Reihe, da Toluol und Cumol Benzoësäure und Cymol eine Säure von ganz

*) Quarterly Journal of the Chemical Society XIV, 52.

anderen Eigenschaften und anderer Constitution liefern. Es ist mir gelungen, aus Benzol einen anscheinend neuen sauerstoffhaltigen Körper hervorzubringen, welcher alle die Eigenschaften zeigt, die für eine der Benzoësäure homologe, CH_2 weniger enthaltende Säure zu erwarten sind. Eine Unterstützung dieser Vermuthung ergab das Resultat eines Versuchs, in welchem aus Nitrobenzol eine Säure erhalten wurde, die anscheinend zu der ersterwähnten neuen Säure in derselben Beziehung steht, wie Nitrobenzol zu Benzol.

Folgendes war das für die Darstellung der neuen Säuren eingehaltene Verfahren. Reines Benzol wurde in schwach überschüssiger Nordhauser Schwefelsäure gelöst und die Mischung während einiger Zeit auf 100° erhitzt. Sie wurde dann mit etwa dem gleichen Volum Wasser vermischt und in eine Retorte gebracht. Kleine Stücke zweifach-chromsaures Kali wurden nun der Flüssigkeit allmälig zugesetzt, deren Temperatur langsam erhöht wurde. Die Säure fand sich theilweise auf dem wässerigen Destillat schwimmend, theilweise in demselben gelöst. Grofse Vorsicht mufs angewendet werden, dafs nicht die Oxydation allzu rasch vor sich und das Product verloren gehe. Die Säure ist ein weifser schmelzbarer krystallinischer Körper, verschieden durch gröfsere Löslichkeit in heifsem Wasser von der Collinsäure*), welcher dieselbe Formel beigelegt worden ist. Nach den Analysen kommt der Säure die Formel $C_6H_4O_2$, den Salzen die Formel $C_6H_3MO_2$ zu.

Die Thatsache, dafs durch trockene Destillation von sulfobenzolsaurem Ammoniak $C_6H_5 . NH_4 . SO_3$ wieder Benzol in grofser Menge erhalten wird, liefs es mich als wahrscheinlich betrachten, dafs die Säure selbst bei Behandlung mit einem oxydirenden Agens die Producte liefern möge, welche als

*) Vgl. S. 342. *D. R.*

Oxydationsproducte des ursprünglichen Benzols zu erwarten wären.

Wenn Sulfotoluolsäure und Sulfocumolsäure in ähnlicher Weise behandelt werden, so ist Benzoësäure das entsprechende Product; aus Sulfocymolsäure wird ein weifses Pulver erhalten, welches mit Hofmann's Insolinsäure identisch zu sein scheint.

Nitrobenzol wird nur äufserst schwierig durch die Mischung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure angegriffen. Bei längerem Kochen wird es indessen doch zuletzt zu einer weifsen Säure umgewandelt, die aus siedendem Wasser in grofsen perlmutterglänzenden Tafeln krystallisirt. Nach meinen Analysen kommt dieser Säure die Formel $C_6H_5(NO_2)O_2$, ihren Salzen die Formel $C_6H_2(NO_2)MO_2$ zu.

Nitrotoluol und Nitrocumol werden unter ähnlichen Umständen leichter oxydirt, unter reichlicher Bildung von Nitrobenzoësäure. Dieses ist auch der Fall mit Nitrosulfotoluolsäure $C_7H_6(NO_2).H.SO_3$.

Die Säure aus Nitrobenzol erhielt ich im Juni 1860. In den Comptes rendus vom 21. Januar 1861 kündigen Cloëz und Guignet an, dafs sie durch Oxydation des Nitrobenzols mittelst übermangansauren Kali's oder einer Mischung von saurem chromsaurem Kali und Salpetersäure eine neue Säure erhalten haben, welcher sie die Formel $C_9H_7(NO_2)O_3$ beilegen. Aber es läfst sich nicht leicht einsehen, wie eine solche Verbindung aus dem nur C_6 enthaltenden Nitrobenzol abzuleiten wäre. In der That sind auch die eben genannten Chemiker in keiner Weise gewifs, dafs das von ihnen angewendete Nitrobenzol rein war, und sie gehen selbst so weit, es als möglich zu betrachten, dafs die von ihnen beschriebene Säure sich aus einer Verunreinigung des käuflichen Nitrobenzols, mit welchem sie arbeiteten, gebildet habe.

Vorläufige Notiz über einige Producte der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf einige Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe;

von *Warren de la Rue* und *Hugo Müller*.*)

Vor einigen Jahren, als wir mit der Untersuchung des Erdöls von Burmah und der bei Einwirkung von Salpetersäure auf die daraus erhaltenen Kohlenwasserstoffe entstehenden Producte beschäftigt waren, wurde unsere Aufmerksamkeit auf ähnliche, mehrere Jahre früher durch Laurent angestellte Versuche gerichtet, welcher unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf Steinkohlentheer-Naphta und auf die durch Destillation von bituminösen Schiefern erhaltene Naphta eine neue, als *Ampelinsäure* bezeichnete Säure entdeckt hatte, die mit der Zusammensetzung $C_7H_6O_3$ der Salicylsäure isomer wäre. Da wir die Ampelinsäure nicht unter den Producten finden konnten, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Erdöl von Burmah entstehen, so wiederholten wir Laurent's Versuche mit Steinkohlentheer-Naphta, doch mit nicht besserem Erfolg; wir konnten keine Substanz auffinden, welche der von ihm für Ampelinsäure gegebenen Beschreibung entsprochen hätte. Diese Versuche mit Steinkohlentheer-Naphta, gerade da sie in Beziehung auf Ampelinsäure ein negatives Resultat ergaben, beschäftigten unsere Aufmerksamkeit während einiger Zeit, da wir begierig waren, die etwas complicirte Natur der bei lange andauernder Einwirkung von Salpetersäure auf diese eigenthümliche Klasse von Kohlenwasserstoffen entstehenden Producte genauer zu erkennen. Die zu den Ver-

*) Quarterly Journal of the Chemical Society XIV, 54.

suchen angewendete Steinkohlentheer-Naphta bestand hauptsächlich aus Toluol, Xylol und Pseudocumol.

Indem wir die Einzelnheiten unserer Untersuchung einer späteren Mittheilung vorbehalten, wollen wir jetzt nur einfach angeben, dafs es uns endlich gelang, vier verschiedene Säuren aus der aromatischen Reihe zu erhalten. Das einigen derselben zukommende Interesse mag es entschuldigen, dafs wir unsere Resultate in einer noch etwas unvollständigen Form mittheilen, wozu uns besonders noch der Umstand veranlafst, dafs, wie wir zu wissen glauben, auch andere Chemiker diesem Gegenstand ihre Aufmerksamkeit zugewendet haben. Die Darstellung und Scheidung der hier in Betracht kommenden Substanzen ist sehr zeitraubend, und die Vervollständigung unserer Untersuchungen kann sich somit noch etwas verzögern.

Bei unseren Versuchen destillirten wir in einer geräumigen Retorte Steinkohlentheer-Naphta mit dem etwa 15fachen Volum verdünnter Salpetersäure (1 Vol. käuflicher Säure auf 3 Vol. Wasser enthaltend). Die Einwirkung der Säure geht nur sehr langsam vor sich; aber nach einigen Tagen werden die Kohlenwasserstoffe zu einer schweren Flüssigkeit, welche sich allmälig zu einer gelblich-weifsen flockigen Substanz umwandelt, die theilweise in der Säure suspendirt und theilweise in ihr aufgelöst ist. Ist keine weitere Aenderung mehr bemerkbar, so läfst man die Retorte erkalten. Die resultirende gelblich-weifse Substanz wird durch Abfiltriren von der sauren Flüssigkeit getrennt und mit einer grofsen Menge siedenden Wassers behandelt, welches den gröfseren Theil auflöst und einige halbflüssige Nitroverbindungen nebst einigen anderen Substanzen ungelöst läfst. Beim Abkühlen der wässerigen Lösung scheidet sich die darin enthaltene weifse Substanz aus. Um die noch anhängenden Nitroverbindungen und nitrirten Säuren zu beseitigen, wird die weifse Substanz in

Ammoniak gelöst, die Lösung mit Schwefelammonium versetzt und gekocht, bis die Nitroverbindungen zu Amidverbindungen umgewandelt sind. Der resultirenden tief-rothen Flüssigkeit werden dann einige wenige Tropfen Salzsäure zugesetzt, wo sich die Amidverbindungen als ein brauner Niederschlag abscheiden, der durch Abfiltriren beseitigt werden kann. Das Filtrat wird dann mittelst weiter zugesetzter Salzsäure vollständig gefällt, der aus mehreren Säuren bestehende Niederschlag abfiltrirt und wiederum mit einer grofsen Menge siedenden Wassers behandelt, welches eine unlösliche Säure zurückläfst. Die beim Abkühlen der so erhaltenen Lösung sich ausscheidende Säure wird abfiltrirt und getrocknet. Nach vorherigem Schmelzen wird sie in eine kleine Retorte gebracht und sorgfältig geleiteter Destillation unterworfen. Zuerst geht eine farblose Flüssigkeit über, welche bald in dem Hals der Retorte zu einer der Palmitinsäure ähnlichen Masse erstarrt. Nach einer gewissen Zeit kommt eine andere Substanz zum Vorschein, die in der Wölbung der Retorte, dicht über der siedenden Flüssigkeit, in langen Nadeln krystallisirt. Man unterbricht in diesem Zeitpunkt die Destillation, und nach dem Abkühlen wird die ersterwähnte Substanz aus dem Hals der Retorte durch gelindes Erwärmen desselben herausgenommen. Bei nachheriger Fortsetzung der Destillation geht nur sehr wenig in den Hals der Retorte über; der Rückstand wird allmälig schwarz und fest, während sich die obere Wölbung der Retorte mit schönen Krystallen erfüllt. Wenn die Bildung der letzteren aufhört, setzt man das Erhitzen nicht länger fort.

Die palmitinsäureartig aussehende Masse ist ein Gemisch von zwei Säuren; um diese von einander zu trennen, wird die Masse gepulvert und mit dem bei etwa 90° C. siedenden Theil des gereinigten Erdöls von Burmah (vermuthlich Caprylwasserstoff C_8H_{18}) zusammengebracht. Dieser Kohlenwasser-

stoff löst einen Theil jenes Destillates auf, und läfst einen anderen zurück. Aus der filtrirten Lösung wird der Kohlenwasserstoff abdestillirt, wo ein flüssiger Rückstand in der Retorte bleibt, welcher allmälig zu einer schönen krystallinischen Masse erstarrt. Diese krystallinische Substanz ist eine Säure, die im Allgemeinen die Eigenschaften der Benzoësäure besitzt. Eine Verbrennung, ausgeführt mit einem von der zweiten Säure nicht ganz freien Material (welche zweite Säure wir erst später mittelst der, bei unseren ersten Versuchen nicht angewendeten, Naphta aus Burmah-Erdöl beseitigen lernten), gab Zahlen, welche der Formel ($C_6H_4O_2$) der der Benzoësäure nächst niedriger homologen Säure sehr nahe entsprachen. Diese neue Säure schmilzt bei etwa 60° C., bleibt indessen, namentlich wenn nicht ganz rein, manchmal selbst bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Sie ist spec. schwerer als Wasser und mischt sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol; sie ist nur sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. Aus einer heifs gesättigten Lösung scheidet sie sich bei dem Abkühlen derselben als ein schweres Oel aus, welches manchmal sofort, manchmal erst nach einiger Zeit erstarrt. Diese Säure ist selbst bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, denn sie überzieht sich mit schönen Krystallisationen. Sie schmeckt sehr scharf. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt sie sich in erheblicher Menge. Sie kann für sich unzersetzt destillirt werden, und bildet mit den Alkalien gut krystallisirende Salze. Aus dieser Beschreibung geht hervor, dafs diese Säure grofse Aehnlichkeit mit einer Säure hat, welche in neuester Zeit von Fröhde*) beschrieben wurde, der sie in kleiner Menge unter den Oxydationsproducten des Leims und von Eiweifskörpern erhielt und sie als *Collinsäure* benannte. Die für beide Säuren

*) Journ. f. pract. Chemie LXXX, 344 (1860). *D. R.*

noch vorhandenen Verschiedenheiten werden wohl durch weitere Untersuchungen beseitigt werden, denn Fröhde hatte nicht Material genug für die Verbrennung und seine Säure war nicht ganz frei von Benzoësäure. Obgleich die aus den Kohlenwasserstoffen sich bildende Menge dieser Säure nicht grofs ist, zweifeln wir doch nicht daran, dafs diese Quelle das Material für eine vollständige Untersuchung dieser höchst interessanten Säure liefern wird.

Die durch die Naphta aus Burmah-Erdöl (Caprylwasserstoff) ungelöst bleibende Säure hat die Zusammensetzung der Benzoësäure, aber sie ist in einigen Punkten von der wahren Benzoësäure verschieden, namentlich darin, dafs ihr das grofse Krystallisationsvermögen der letzteren abgeht.*) Es ist wohl nicht unwahrscheinlich, dafs diese Säure mit der von Kolbe und Lautemann vor Kurzem beschriebenen, mit der Benzoësäure isomeren *Salylsäure* identisch ist.

Das oben erwähnte krystallinische Sublimat, welches sich an der oberen Wölbung der Retorte absetzt, ist eine von allen bekannten Säuren beträchtlich abweichende Säure. In ihren chemischen Eigenschaften ist diese Säure der Terephtalsäure sehr ähnlich, aber sie unterscheidet sich von der letzteren Säure durch ihre Fähigkeit, beim Sublimiren grofse deutliche Krystalle zu bilden. Die durch Sublimation erhaltene Krystallisation bildet baumförmige Gruppen grofser prismatischer Krystalle. Die von uns erhaltene Menge dieser Säure war ungenügend für eine vollständigere Erforschung der chemischen Natur derselben.

Die unlösliche Säure endlich, welche bei der Einwirkung von kochendem Wasser auf das aus der ammoniakalischen Lösung, nach der Behandlung mit Schwefelammonium, durch Salzsäure gefällte Säuregemische ungelöst bleibt, besteht haupt-

*) Vgl. Fittig in diesen Ann. CXX, 223. *D. R.*

sächlich aus *Terephtalsäure* ($C_8H_6O_4$). Die Terephtalsäure läfst sich nach dem Trocknen zu der entsprechenden Chlorverbindung umwandeln, welche beim Erwärmen mit Methylalkohol terephtalsaures Methyl liefert, das sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen läfst und dessen Zersetzung dann ein leichtes Mittel an die Hand giebt, die Terephtalsäure im reinen Zustande darzustellen.

Ueber die Neutralisation der Farbe bei der Mischung gewisser Salzlösungen;

von *F. Field* *).

Maumené machte wohl zuerst darauf aufmerksam, dafs bei dem Mischen der Lösungen von salpetersaurem Kobaltoxydul und salpetersaurem Nickeloxydul nach gewissen Verhältnissen die grüne und die rothe Farbe der einzelnen Lösungen sich gegenseitig auslöschen und die Flüssigkeit farblos wird oder doch nur eine schwache neutrale Färbung zeigt. Uebrigens mufs, seitdem die Oxyde von Nickel und Kobalt auf nassem Wege aus der sogenannten Speise dargestellt werden, wie diefs in Birmingham seit einer Reihe von Jahren geschieht, diese Thatsache von den mit dieser Fabrikation Beschäftigten wahrgenommen worden sein; einem mit jener Thatsache Unbekannten, welcher sich auch nur wenig mit dieser Art chemischer Scheidungen beschäftigt hat, mufs es auffallen, dafs eine Lösung der Speise, obgleich sowohl an Kobalt wie an Nickel sehr reich, fast farblos sein und weder

*) Philosoph. Magazine [4] XXI, 435.

die rothe Kobalt- noch die grüne Nickelfarbe zeigen kann. Liebig*) hat bezüglich der Wirkung des Braunsteins als Entfärbungsmittels des Glases die Ansicht ausgesprochen, dafs diese Wirkung wohl nicht auf der Oxydation des Eisenoxyduls durch das Manganhyperoxyd beruht, da weder salpetersaures Kali noch andere kräftige Oxydationsmittel denselben Effect hervorbringen, sondern darauf, dafs die dem Glas durch das Mangan mitgetheilte violette Färbung zu der durch das Eisen hervorgebrachten grünen complementär ist, und durch die Neutralisation beider Farben eine farblose Masse entsteht. Ich glaube, dafs die Richtigkeit dieser Ansicht unzweifelhaft ist; denn wenn Borax mittelst Eisenoxydul gefärbt, das resultirende Glas in einem Platintiegel geschmolzen, und etwas von demselben, vorher mit Mangan gefärbten Salze vorsichtig zugesetzt wird, so tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem die Mischung weder die eine noch die andere Färbung zeigt und ein fast farbloses Glas erhalten wird. Liebig erwähnt auch, dafs bei Zusatz einer schwach rosenroth gefärbten concentrirten Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul zu einer schwach grün gefärbten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul eine ganz farblose Mischung erhalten wird.

Ich habe einige Versuche über das Verhalten auch anderer Lösungen und Verbindungen angestellt.

Bei allmäligem Zusatz von salpetersaurem Kobaltoxydul zu einer kalten Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron wird eine schön amethystfarbige, manchmal dem Violett in der Farbe nahe kommende Flüssigkeit erhalten. Die Flüssigkeit hat Nichts von dem reinen Rosenroth des salpetersauren oder des schwefelsauren Manganoxyduls, sondern in die Zusammensetzung ihrer Farbe geht offenbar beträchtlich viel

*) Diese Annalen XC, 112.

Blau ein. Wird die so erhaltene Flüssigkeit in zwei gleiche Theile getheilt und dem einen derselben einige wenige Tropfen von wässerigem unterchlorigsaurem Natron zugesetzt, so geht die Farbe dieser Flüssigkeit in ein intensives Grün über, das keine Spur von Blau aber einen schwachen Stich ins Gelbe hat und der Farbe einer Lösung von Kupferchlorid in starker Salzsäure sehr ähnlich ist. Wird nun die violette (unverändert gebliebene) Flüssigkeit mit der grünen zusammengegossen, so erhält man eine farblose Mischung, in vielleicht noch auffallenderer Weise als bei dem Zusammengiefsen der Lösungen von Kobalt- und Nickelsalzen; das Blau in der Farbe des zweifach-kohlensauren Kobaltoxyduls bildet mit dem Gelb in der Farbe der durch den Zusatz von unterchlorigsaurem Natron hervorgebrachten höher oxydirten Verbindung Grün, und letzteres, zusammen mit dem übrigen Grün dieser Flüssigkeit, wird durch das reine Rosenroth vollständig neutralisirt.

Eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul (Blafsgrün) löst krystallisirtes schwefelsaures Manganoxydul (Hellroth), unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit.

In der Farbe einer Lösung von übermangansaurem Kali sind offenbar Roth und Blau enthalten, durch deren Vereinigung das für die Lösung dieses Salzes so characteristische Violett hervorgebracht wird. Wenn man einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd etwas Chlornatrium zusetzt, so wird in Folge wechselseitiger Zersetzung Kupferchlorid gebildet und die Flüssigkeit nimmt eine rein grüne Farbe an. Fügt man dieser Flüssigkeit vorsichtig übermangansaures Kali zu, so geht die Farbe in ein schönes reines Blau über; das Roth wird durch das Grün neutralisirt, und das Blau bleibt allein sichtbar. Der Versuch läfst sich auch unter Anwendung von Kupferchlorid an der Stelle des schwefelsauren Kupferoxyds ausführen. Die Lösung des säurefreien Chlorids

in Wasser hat eine blafsblaue Farbe, welche auf Zusatz von einem Tropfen der Lösung von übermangansaurem Kali in Dunkelblau übergeht. Wird die Lösung des Kupferchlorids mit etwas Säure versetzt und die des übermangansauren Kali's wie vorher zugefügt, so zeigt sich eine ähnliche Wirkung, aber nach etwa einer halben Stunde verschwindet das reine Blau und die Flüssigkeit wird grün; in diesem Falle ändert die Säure zuerst die blaue Farbe der Kupferchloridlösung in Grün um und zersetzt später das übermangansaure Kali, und so wird durch Zerstörung des Roths, welches durch das Grün neutralisirt wurde, und des zuerst unversehrt gebliebenen Blau's das ursprüngliche Grün wieder sichtbar.

Wird eine Lösung von übermangansaurem Kali vorsichtig zu einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali gesetzt, so entsteht eine hellrothe Flüssigkeit. Doch müssen die Lösungen verdünnt angewendet und mit Vorsicht gemischt werden. Das Gelb in der Lösung des zweifach-chromsauren Kali's bildet mit dem Blau in der Lösung des übermangansauren Kali's Grün, welches mit dem in beiden Lösungen enthaltenen Roth sich zu Farblosigkeit neutralisiren würde, wäre dieses Roth nicht in Ueberschufs vorhanden.

Die meisten Chemiker haben wohl beobachtet, dafs bei der volumetrischen Bestimmung des Eisens mittelst übermangansauren Kali's der letzte Tropfen der Lösung des letzteren Salzes, bei dessen Zusatz man die Beendigung der Reaction erkennt, der Flüssigkeit eine rosenrothe Farbe ertheilt, welche von dem Bläulichroth der Lösung des übermangansauren Salzes etwas verschieden ist. Das Blafsgelb des Eisenchlorids hat sich mit dem Blau des übermangansauren Kali's vereinigt, und da das resultirende Grün das stärkere Roth nicht ganz auslöschen konnte, ist ein Theil des letzteren sichtbar geblieben.

Terreil bestimmt das Kupfer mittelst desselben Reagens. Die Kupferlösung wird mittelst schwefligsauren Ammoniaks desoxydirt, die schweflige Säure durch Kochen verjagt, und übermangansaures Kali bis zur Ueberführung der ganzen Menge Kupfer in Kupferoxyd zugesetzt. Die Verschiedenheit der durch den letzten Tropfen der Lösung des übermangansauren Kali's in dieser Flüssigkeit und der in Eisenlösung hervorgebrachten Färbung ist sehr in die Augen fallend; in der Kupferlösung bringt dieser Tropfen fast blaue, in der Eisenlösung röthliche Färbung hervor. — Diese Thatsachen sind für die qualitative Analyse nicht ohne Bedeutsamkeit. Nach Gibbs*) giebt die zuerst von Walter Crum angegebene schöne Reaction auf Mangan, mit Salpetersäure und Bleihyperoxyd, nicht die characteristische Färbung, wenn sehr viel Nickel und nur wenig Mangan zugegen ist; das Nickelsalz zerstört oder modificirt wenigstens jedenfalls die auf der Bildung von Uebermangansäure beruhende Färbung. Ist jedoch auch Kobalt zugegen, oder wird eine Lösung eines Kobaltsalzes nachher noch zugesetzt, so wird die Farbe des Nickelsalzes neutralisirt und die für das Mangan characteristische Färbung sichtbar.

Wenn Rothfeuer-Mischung, aus salpetersaurem Strontian, chlorsaurem Kali u. s. w. zusammengesetzt, mit Grünfeuer-Mischung, welche salpetersauren Baryt enthält, gemengt und das Gemenge entzündet wird, so sind die rothen und die grünen Strahlen nicht mehr sichtbar, sondern die Flamme ist weifs oder richtiger bläulichweifs; in dem Carmoisinroth der Strontianflamme ist etwas Blau enthalten, welches bei dem Auslöschen des Roths durch das Grün sichtbar wird. Wird die Mischung zu Rosenrothfeuer (aus 34 Thl. kohlensaurem Kalk, 52 Thl. chlorsaurem Kali und 14 Thl. Schwefel, oder

*) Diese Annalen LXXXVI, 59.

besser wohl noch aus 23 Thl. trockenem Chlorcalcium, 61 Thl. chlorsaurem Kali und 16 Thl. Schwefel) mit der gewöhnlichen Grünfeuer-Mischung gemengt und entzündet, so wird rein weifses Licht hervorgebracht.

Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Kaliumjodür;

von *C. Weltzien.*

Durch die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Jod und Jodwasserstoffsäure entsteht nach Péan de Saint Gilles*) Jodsäure, und er wendet dieses Verhalten zur volumetrischen Bestimmung letzterer Körper an. Eine Erklärung der vorkommenden Reactionen giebt er nicht. Wendet man Kaliumjodür an, so verläuft dieselbe nach folgender Gleichung:

$$KJ + 2\,KMn^2O^4 + 3\,H^2O = KJO^3 + 2\,KHO + 2\,(Mn^2O^2,\ H^2O).$$

Das Auftreten des Kaliumhydrats ist hierbei nicht ohne Interesse und das erhaltene Kaliumjodat so rein, dafs man diese Methode zur Darstellung desselben anwenden kann.

I. Feststellung der relativen Mengen von KJ und KMn^2O^4.

1. Versuch: Angewendet 1,1624 Grm. KMn^2O^4 (in gut ausgebildeten Krystallen).
0,5880 Grm. KJ (in Form von 29,4 CC. KJ lösung).

$\frac{1,1624}{159}$	:	$\frac{0,5880}{166}$
(Aequiv. d. KMn^2O^4)		(Aequiv. d. KJ)
0,00731	:	0,00354
2	:	1

*) Ann. chim. phys. LV, 378; Jahresber. f. 1858, 583.

2. *Versuch* : Angewendet : 1,3084 Grm. KMn^2O^4.

0,6640 „ KJ = 33,2 CC. KJ lösung.

$$\frac{1{,}3084}{159} : \frac{0{,}6640}{166}$$

8,2 : 4

2,05 : 1.

II. Bestimmung des bei der Reaction freiwerdenden Kaliumhydrats.

Angewendet : 1,6880 Grm. KJ = 42,2 CC. KJ lösung.

3,2398 „ KMn^2O^4.

Der geringe Ueberschufs von KMn^2O^4 wurde durch etwas Alkohol zersetzt.

Durch Titration mittelst Oxalsäure wurde gefunden :

KHO 1,340 Grm.

1,6880 Grm. KJ verlangt nach obiger Reactionsgleichung :

KHO 1,202 Grm.

III. Bestimmung des Manganhyperoxydhydrats.

Angewendet : 1,3892 Grm. des bei 100° C. getrockneten Niederschlags.

Gewichtsverlust beim heftigen Glühen vor der Gebläselampe = 0,3622 Grm., entsprechend 26,07 pC. an Wasser und Sauerstoff.

Mn^2O^2, H^2O^2 soll beim Glühen 27,00 pC. verlieren.

Ueber den Menthacampher;

von *Oppenheim* *).

Man weifs, dafs der gewöhnliche Campher das Aldehyd des Borneols ist; ich stellte mir die Frage, welcher dieser beiden Campherarten der Menthacampher entspreche. Zu

*) Aus Compt. rend. LIII, 379 mit Berichtigungen vom Verf. mitgetheilt.

den Versuchen diente Menthacampher aus Japan, welcher kleine Krystalle bildet, die manchmal mit Krystallen von schwefelsaurer Magnesia gemengt sind, mit denen er viele Aehnlichkeit hat. Gereinigt schmilzt er bei 36° und kommt er bei 210° ins Sieden. Er dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach Links; $[\alpha] = 59{,}6$. Er löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Steinöl, Schwefelkohlenstoff und einigen concentrirten Säuren: Salzsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure. Wasser und Alkalien scheiden ihn aus diesen Lösungen in Säuren wieder ab; erwärmt man aber diese Lösungen in zugeschmolzenen Röhren mehr oder minder stark, so erhält man die im Nachstehenden zu beschreibenden Verbindungen.

Krystallisirbare Essigsäure und wasserfreie Essigsäure verbinden sich mit dem Menthacampher bei 150° unter Bildung einer dicklichen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit, die bei 222 bis 224° siedet und die Polarisationsebene nach Links dreht. Die Analysen führten zu der Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$. Alkoholische Kalilösung läfst daraus wiederum Menthacampher entstehen.

Buttersäure bildet eine ähnliche, bei 230 bis 240° siedende Aetherart, deren Zusammensetzung der Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O$ entsprechend gefunden wurde.

Der Chlorwasserstoffsäure-Aether bildet sich bei 100°. Er zersetzt sich beim Sieden. Die Analysen führten zu der Formel $C_{10}H_{19}Cl$. Er ist identisch mit der von Walter durch Behandlung des Menthacamphers mit Phosphorsuperchlorid erhaltenen Substanz.

Natrium wirkt auf Menthacampher lebhaft ein, unter Bildung einer glasigen, in Alkohol löslichen und mit Wasser sich zersetzenden Substanz. Man kann in dem geschmolzenen Campher fast 1 Aeq. Natrium auflösen.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dafs der Menthacampher ein einatomiger Alkohol aus der Reihe des Acrylalkohols ist. Die Campholsäure scheint die diesem Alkohol entsprechende Säure zu sein.

Die Analogieen mit dem Borneol lassen mich für diese Campherart die Bezeichnung Menthol vorschlagen, und für die hier beschriebenen Aetherarten die Benennungen essigsaures Menthyl, buttersaures Menthyl und Chlormenthyl. Zwischen dem Menthol und dem Menthen bestehen dieselben Beziehungen wie zwischen dem Aethylalkohol und dem Aethylen. Brom wirkt auf Menthen sehr lebhaft ein, unter Bildung mehrerer wenig beständiger Substitutionsproducte. Bei Behandlung des einfach-gebromten Menthens $C_{10}H_{17}Br$ mit Silberoxyd oder alkoholischer Kalilösung erhält man nicht Borneol, wie man hätte hoffen können, sondern einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$.

Ich hoffe durch Fortsetzung dieser Untersuchungen, welche ich in Wurtz' Laboratorium ausgeführt habe, die Beziehungen des Menthols zu der Reihe des gewöhnlichen Alkohols noch vollständiger darzulegen.

Ueber das Joddisulfid (S_2J);

von *F. Guthrie**).

Die Untersuchung der Einwirkung gewisser Verbindungen von Haloïdsubstanzen auf einige der dem ölbildenden Gas vergleichbaren Kohlenwasserstoffe liefs mich nebenbei auch

*) Quarterly Journal of the Chemical Society XIV, 57.

die Darstellung einiger jener Verbindungen im reinen Zustand in Betrachtung ziehen.

Während unter den Verbindungen der Haloïdsubstanzen keine ist, deren Zusammensetzung unveränderlicher und fester bestimmt dasteht als die des Chlordisulfids, läfst sich von dem Joddisulfid kaum sagen, dafs es überhaupt dargestellt sei, ungeachtet der grofsen Analogie, die zwischen Chlor und Jod stattfindet.

Es ist bekannt, dafs Jod und Schwefel sich mit einander vereinigen; es ist auch festgestellt, dafs diese Vereinigung unter Freiwerden von Wärme vor sich geht; und da homogene Mischungen der beiden Substanzen nach allen Verhältnissen sich darstellen lassen, so ist es klar, dafs sich auch ein Körper von der procentischen Zusammensetzung des Joddisulfids erhalten läfst. Aber in dieser Art dargestellte Körper haben nur wenig oder gar kein Recht auf den Namen chemischer Verbindungen.

Erinnern wir uns einerseits der von mir bei früheren Gelegenheiten mehrfach bewiesenen Thatsache, dafs 1 Aeq. Chlordisulfid wie 2 Aeq. Chlor functionirt, oder dafs, wie einige Chemiker es ausdrücken würden, das Molecul des Chlordisulfids zweiatomig ist, und andererseits, dafs mindestens 2 Aeq. Chlor oder Zink nöthig sind, um die durch die Gleichungen

1) $C_4H_5J + 2Cl = C_4H_5Cl + JCl$*)

2) $C_4H_5J + 2Zn = C_4H_5Zn + ZnJ$.

ausgedrückten, zur Bildung von zwei Verbindungen Anlafs gebenden Vorgänge zu bewirken, so möchte man auch den analogen Vorgang :

*) Die Gleichung 1) drückt nur die erste Phase der hier unter Bildung von zwei Verbindungen vor sich gehenden Einwirkung aus; die Endproducte sind HCl, JCl_3 und Chlor-Substitutionsproducte von C_4H_5Cl.

3) $C_4H_5J + S_2Cl = C_4H_5Cl + S_2J$

voraussehen dürfen, um so mehr, als bei Anwendung gewisser Verbindungen, wie NaSn, die Einwirkung gemäfs der Gleichung :

4) $C_4H_5J + NaSn = C_4H_5Sn + NaJ$

vor sich geht.

Das von mir zur Darstellung des Joddisulfids angewendete Verfahren gründet sich in der That auf die Gültigkeit der Gleichung *3*). Ganz analoges Verhalten, wie das durch die Gleichung *3*) für Jodäthyl angegebene, zeigen auch Jodmethyl und Jodamyl, so dafs wir die allgemeine Gleichung :

5) $C_nH_{n+1}J + S_2Cl = C_nH_{n+1}Cl + S_2J$

aufstellen können. Aus nahe liegenden Gründen gab ich der Anwendung des Jodäthyls den Vorzug.

Die gegenseitige Einwirkung von Jodäthyl und Chlordisulfid ist vielleicht in der Art, wie sie erfolgt, ebenso interessant wie nach den Resultaten, die sie liefert. Die zwei Flüssigkeiten lassen sich nach allen Verhältnissen mischen, ohne dafs man eine gröfsere Veränderung in der Farbe wahrnimmt, als der Verdünnung der gefärbten Schwefelverbindung durch die farblose Jodverbindung entspricht. Weder wird Wärme frei noch bemerkt man sonst sofort etwas, was auf chemische Umsetzung schliefsen lassen könnte. Nach 12 Stunden aber ist vollständige Umsetzung vor sich gegangen. Ist das Gefäfs für Luftzutritt offen, so verdampft das Chloräthyl in dem Mafse als es sich bildet, und das Joddisulfid bleibt in prächtigen Krystallen zurück, verunreinigt jedoch durch die Producte der Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft auf das Chlordisulfid. Man läfst defshalb die Umsetzung am Besten in einer zugeschmolzenen Röhre vor sich gehen. Die Substanzen, die auf einander einwirken sollen, nimmt man in den durch die Gleichung *3*) vorgeschriebenen Mengen, fügt jedoch einen sehr kleinen Ueberschufs der Jod-

verbindung zu. Oeffnet man eine in dieser Art beschickte Röhre, die über Nacht stehen blieb, und erwärmt sie mit der Hand, so entweicht das Chloräthyl. Eine gelinde Erwärmung reicht hin, das noch vorhandene Jodäthyl auszutreiben, wo dann das Joddisulfid in der Form schöner, wie Jod glänzender Krystalltafeln vollkommen rein zurückbleibt.

Obgleich sich die Zusammensetzung dieser Verbindung aus der Synthese derselben mit Sicherheit erschliefsen läfst, wurde sie doch analysirt, und zwar in der Art, dafs sie in einer Verbrennungsröhre mit salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron erhitzt wurde, wo der Jod- und der Schwefelgehalt zu Jodmetall und schwefelsaurem Salz wurden; das Jod und die Schwefelsäure wurden dann in gewöhnlicher Weise bestimmt. Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel S_2J :

	berechnet	gefunden
Schwefel	20,13	20,28
Jod	79,87	79,81
	100,00	100,09.

Obgleich ich hier diese sonderbare Einwirkung des Jodäthyls auf Chlordisulfid nur als ein Mittel betrachtet habe, die Verbindung S_2J darzustellen, ist sie doch auch vielleicht insofern von Interesse, als sie zeigt, wie sich die Chlorverbindung eines organischen Radicals aus der Jodverbindung desselben darstellen läfst, welches Problem bisher schwierig und beschwerlich zu lösen war, wenn auch die umgekehrte Aufgabe leicht und häufig vorkommend ist.

Ueber eine neue Bildungsweise des Aethylens und seiner Homologen; von *A. Butlerow* *).

Erhitzt man Jodmethylen $C_2H_2J_2$ mit Kupfer und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so bildet sich Kupferjodür und ein Gasgemische wird frei, welches Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas und verschiedene Kohlenwasserstoffe C_nH_n enthält. Als das von Kohlensäure mittelst Aetzkali befreite Gas mit Brom behandelt wurde, wurden 85 pC. des Gases absorbirt; es bildete sich eine ölige Flüssigkeit, ein Gemische von Bromverbindungen, bei dessen fractionirter Destillation das Meiste bei 131 bis 132° überging und der Siedepunkt zuletzt bis über 180° stieg. Das bei 131 bis 132° Uebergegangene war reines Bromäthylen $C_4H_4Br_2$, vom spec. Gewicht 2,179; der weniger flüchtige Theil war ein Gemisch von Bromäthylen und höheren Gliedern der Reihe $C_nH_nBr_2$. Es bildet sich somit bei der Zersetzung des Jodmethylens $C_2H_2J_2$ durch Kupfer bei Gegenwart von Wasser kein freies Methylen, dessen Existenz hiernach noch zweifelhafter als bisher ist, sondern zwei oder mehrere Molecule C_2H_2 treten im Moment des Freiwerdens zu höheren Gliedern der Reihe C_nH_n zusammen.

*) Aus Compt. rend. LIII, 247.

Herr Linnemann in Gent sendet uns zur Veröffentlichung in diesen Annalen Bemerkungen zu Herrn Carius' Erklärung (Bd. CXX, S. 255), worin er namentlich bestreitet, dafs ihm bezüglich des Inhalts und der Form der Notiz Bd. CXX, S. 61 solche vorgängige Mittheilung, wie in jener Erklärung angegeben, geworden sei.

Wir dürfen wohl jetzt die Besprechung dieser Angelegenheit in diesen Annalen als geschlossen betrachten. *D. R.*

Register

über

Band CXVII, CXVIII, CXIX und CXX (der neuen Reihe Band XLI, XLII, XLIII u. XLIV) und Supplementband I

oder

Jahrgang 1861 der Annalen.

Sachregister.

A.

Absorption: Beiträge zur Kenntnifs der Gasabsorptionsgesetze, von Sims CXVIII, 333.

Aceton vgl. Acetylmethyl.

Acetone vgl. Ketone.

Acetonitril, über zweifach- und dreifach-nitrirtes, von Schischkoff CXIX, 249.

Acetoxybenzaminsäure, untersucht von Foster CXVII, 165.

Acetyläthyl, untersucht von Freund CXVIII, 3.

Acetylen, Bildung aus Bromvinyl nach Miasnikoff CXVIII, 330; Bildung aus Aethylen-Derivaten nach Sawitsch CXIX, 184.

Acetylmethyl, untersucht von Freund CXVIII, 11.

Acetyl-Quercetinsäure, untersucht von Pfaundler CXIX, 213.

Aconsäure, untersucht von Kekulé Suppl. I, 347.

Acrylsäure, Bild. aus Alkohol durch Baryt bei gewöhnlicher Temperatur, nach Berthelot Suppl. I, 144.

Adipinsäure, über den durch Destillation mit Baryt entstehenden Kohlenwasserstoff, von Riche CXVII, 267.

Aepfelsäure, Bildung aus Bernsteinsäure nach Kekulé CXVII, 120.

Aether, Ausdehnung bei höheren Temperaturen nach Mendelejeff CXIX, 9.

Aetherarten, Zersetzung der s. g. zusammengesetzten durch was-

serfreie Alkalien nach Berthelot u. Fleurieu Suppl. I, 271.
Aetherselensäure, untersucht von Fabian Suppl. I, 245.
Aethylamyl-Glycerinäther, untersucht von Reboul Suppl. I, 237.
Aethyl-chlorwasserstoffs. Glycerinäther, untersucht von Reboul Suppl. I, 237.
Aethylen : über eine neue Bildungsweise des Aethylens und seiner Homologen, von Butlerow CXX, 356; Umwandlung des Aethylens zu complicirteren organischen Säuren nach Wurtz CXVII, 136; Einwirkung von Chlorschwefel untersucht von Guthrie CXIX, 90; über einige vom Aethylen sich ableitende Verbindungen, von Sawitsch CXIX, 182.
Aethylenbisulfochlorid, untersucht von Guthrie CXIX, 90.
Aethylendiphosphonium, Mischlinge desselben untersucht von Hofmann Suppl. I, 280.
Aethylenharnstoff, untersucht von Volhard CXIX, 349.
Aethylenhexäthyldiarsonium - Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 316.
Aethylenhexäthyldiphosphonium-Salze, untersucht von Hofmann Suppl. I, 177.
Aethylenhexmethyldiphosphonium-Salze, untersucht von Hofmann Suppl. I, 287.
Aethylenmethyltriäthylphosphammonium - Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 295.
Aethylenoxyd : über eine Verbindung mit Aldehyd, von Wurtz CXX, 328.
Aethylenpentäthylphosphammonium-Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 302.
Aethylenplatinchlorid, untersucht von Griefs und Martius CXX, 324.
Aethylenteträthylphosphammonium-Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 296.
Aethylentrimethyltriäthylphosphammonium-Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 303.
Aethyl-Glycerinäther, untersucht von Reboul Suppl. I, 239.
Aethyl-Glycidäther, untersucht von Reboul Suppl. I, 237.
Aethylkreatinin, untersucht von Neubauer CXIX, 51; CXX, 257.
Aethylmilchsäure, untersucht von Butlerow CXVIII, 325 (Untersuchung von Wurtz CXVIII, 325 f.).
Aldehyd, über die Einwirkung schwacher Affinitäten auf dasselbe, von Lieben Suppl. I, 114; über die Einwirkung von Chlorzink und einen neuen mit dem Aldehyd isomeren Körper, von Bauer CXVII, 141; über eine Verbindung des Aldehyds mit Aethylenoxyd, von Wurtz CXX, 328.
Aldehyde : über die Zersetzung einiger bei der Einwirkung von Aetzkalk, von Fittig CXVII, 68.
Alkaloïde, vgl. Basen.
Alkapton, Untersuchung desselben von Bödeker CXVII, 98.
Alkohol, Bildung aus Glycol nach Lourenço CXX, 89; Ausdehnung bei höheren Temperaturen nach Mendelejeff CXIX, 9; über das spec. Gew. der Mischungen aus Alkohol und Wasser, nach Baumhauer und Pouillet CXVII, 391; über das Lösungsvermögen des wässerigen Weingeists, von Schiff CXVIII, 362; über die Oxydation des Alkohols bei Einwirkung von Baryt bei gewöhnlicher Temperatur, von Berthelot Suppl. I, 144; über die Umwandlung des Alkohols zu Glycol, von Caventou CXX, 322.
Alkoholradicale, über die Doppelsulfide derselben, von Carius CXIX, 313, vgl. CXX, 61, 255, 356.
Allitursäure, Notiz darüber von Baeyer CXIX, 127.
Alloxansäure, über die Zersetzung derselben in der Wärme, von Baeyer CXIX, 126.

Allylen, untersucht von Sawitsch CXIX, 185.
Alphatoluylsäure, Mittheilung über dieselbe von Cannizzaro CXIX, 253.
Ameisensäure, Bildung aus Kohlensäure nach Kolbe und Schmitt CXIX, 251.
Amidobenzoësäure, Einwirkung der salpetrigen Säure untersucht von Griefs CXVII, 2; Umwandlung zu Acetoxybenzaminsäure nach Foster CXVII, 165.
Amidophenylschwefelsäure, Beiträge zur Kenntniß derselben von Schmitt CXX, 129, 163.
Aminsäuren, über die der Glycolsäurereihe, von Erlenmeyer CXIX, 17.
Ammoniak, über das spec. Gew. des flüssigen, von Jolly CXVII, 181; Absorption des Gases in Wasser untersucht von Sims CXVIII, 345.
Ampelinsäure, über die Existenz derselben, von Fittig CXX, 220, von Warren de la Rue und Müller CXX, 339.
Amygdalinzucker, untersucht von Schmidt CXIX, 92.
Amylalkohol, Einwirkung des Chlors untersucht von Barth CXIX, 216.
Amyl-chlorwasserstoffs. Glycerinäther, untersucht von Reboul Suppl. I, 235.
Amylen, Einwirkung der Untersalpetersäure untersucht von Guthrie CXIX, 85.
Amylenbinitroxid, untersucht von Guthrie CXIX, 85.
Amyl-Glycerinäther, untersucht von Reboul Suppl. I, 236.
Amyl-Glycidäther, untersucht von Reboul Suppl. I, 235.
Analyse: über die Auflösung seiner mafsanalytischen Aufgabe, von Mohr CXVII, 386; Verallgemeinerung der acidimetrischen Methode, von Langer und Wawnikiewicz CXVII, 230; Analyse durch Spectralbeobachtungen, nach Kirchhoff und Bunsen CXVIII, 349; über organische Analyse, vgl. bei Sauerstoff.
Anisalkohol, über denselben und zwei davon sich ableitende sauerstoffhaltige Basen, von Cannizzaro CXVII, 238; über den Anisalkohol und eine neue der Anissäure homologe Säure, von Demselben CXVII, 243.
Anthranilsäure, Einwirkung der salpetrigen Säure untersucht von Griefs CXVII, 39.
Antimonsäure, über die Verbindungen mit Zinnoxydul, von Schiff CXX, 47.
Arbutin, über einige Verwandlungen desselben, von Strecker CXVIII, 292.
Aribin, untersucht von Rieth CXX, 247.
Arsammonium-Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 275, 317.
Arsen, über die Titrirung desselben, von Boedeker CXVII, 195.
Arsenbasen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 306 ff.
Atomgewichte, über die der einfachen Körper, von Stas Suppl. I, 62; Bemerkungen über die Atomgewichte von Schiel CXX, 94.
Ausdehnung vgl. Flüssigkeiten.
Azelaïnsäure, untersucht von Arppe CXX, 288.

B.

Baryum, Erkennung durch Spectralbeobachtungen nach Kirchhoff und Bunsen CXVIII, 358.
Basen, organische: über eine neue Methode der Darstellung und Nachweisung der Alkaloïde, von Uslar und Erdmann CXX, 121; zum Nachweis organischer Alkaloïde, von Erdmann CXX, 188; vgl. Phosphorbasen, Arsenbasen.
Benzaminsäure vgl. Amidobenzoësäure.
Benzil, Untersuchungen über dasselbe von Zinin CXIX, 177, 180.

Benzoëharz, über die Säuren desselben, von Kolbe und Lautemann CXIX, 136.
Benzoësäure, Beiträge zur Kenntniſs derselben von Kekulé CXVII, 145.
Benzoësäure, Einwirkung von Natriumamalgam nach Kolbe CXVIII, 122; der Benzoësäure isomere Säure aus Salicylsäure untersucht von Kekulé CXVII, 158 (vgl. Salylsäure).
Benzoësäure-Anhydrid, Einwirkung von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff untersucht von Mosling CXVIII, 303.
Benzoës. Aethyl, Zersetzung durch wasserfreien Baryt nach Berthelot und Fleurieu Suppl. I, 271.
Benzoës. Jod, untersucht von Schützenberger CXX, 117 f., 119.
Benzoïn, Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand untersucht von Zinin CXIX, 180.
Benzol, über eine durch Oxydation daraus entstehende Säure, von Church CXX, 336; über die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf einige Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, von Warren de la Rue und Müller CXX, 339; vgl. Toluol.
Benzoyläthyl, über die Bildung desselben, von Freund CXVIII, 20.
Benzoylhypersulfid, untersucht von Mosling CXVIII, 305.
Benzoylwasserstoff, Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand untersucht von Zinin CXIX, 181.
Benzyl-Aethyl-Aceton, untersucht von Kalle CXIX, 165.
Benzylmercaptan $C_{12}H_6S_2$, untersucht von Vogt CXIX, 142.
Benzylschweflige Säure, untersucht von Kalle CXIX, 153.
Bernsteinsäure, Bildung aus Cyanäthylen nach Simpson CXVIII, 375; über die Bildung aus Leuchtgas, von Geuther CXX, 268; Bildung aus Buttersäure nach Friedel und Machuca CXX, 283; Bildung nach Kekulé aus Fumarsäure Suppl. I, 133, aus Maleïnsäure daselbst 134, aus Monobromäpfelsäure daselbst 362; über die Bromsubstitutionsproducte der Bernsteinsäure, von Kekulé CXVII, 120, von Perkin und Duppa CXVII, 130 (vgl. Bibrombernsteinsäure); Umwandlung zu Weinsäure (Traubensäure) nach Kekulé CXVII, 120, Suppl. I, 365, 376, nach Perkin und Duppa CXVII, 130; Umwandlung zu Aepfelsäure nach Kekulé CXVII, 120; Umwandlung zu Propionsäure nach Kolbe CXIX, 173.
Bewegung: über das Zustandekommen der thierischen Bewegung, von Voit CXIX, 193.
Bi-Verbindungen vgl. *Di*-Verbindungen.
Bibrombernsteinsäure, untersucht von Kekulé CXVII, 123, von Perkin und Duppa CXVII, 130; Bildung nach Kekulé aus Fumarsäure Suppl. I, 131, aus Maleïnsäure daselbst 134; über die Darstellung, die Salze und Zersetzungen derselben, von Kekulé Suppl. I, 351.
Bibrombrenzweinsäure, untersucht von Kekulé Suppl. I, 340, 345.
Bibromorsellins. Aethyl, untersucht von Hesse CXVII, 315.
Bibrompikroerythrin, untersucht von Hesse CXVII, 322.
Bichlorbenzoëäther, untersucht von Kekulé CXVII, 156 f.
Bichlororsellins. Aethyl, untersucht von Hesse CXVII, 315.
Binitroacetonitril, untersucht von Schischkoff CXIX, 249.
Binitroarbutin, untersucht von Strecker CXVIII, 293.
Blei, Atomgewicht nach Stas Suppl. I, 75.
Braunstein, Bestimmung der verschiedenen Oxydationsstufen in demselben nach Mohr CXVII, 382; Braunsteinanalyse nach Kolbe CXIX, 129; über das Verhalten des Braunsteins zum salpeters. Natron, von Wöhler CXIX, 375.

Brenzcatechin, Bildung aus Salicylsäure nach Lautemann CXVIII, 372.
Brenzweinsäure, Untersuchungen über dieselbe von Kekulé Suppl. I, 338.
Bromäpfelsäure vgl. Monobromäpfelsäure.
Bromäthyl, über die Bromsubstitutionsproducte desselben, von Cayentou CXX, 322.
Bromäthylen $C_4H_4Br_2$, Untersuchungen von Hofmann über die Einwirkung auf Triäthylphosphin Suppl. I, 151, 202, auf Triäthylarsin 311; über einige aus Brucin und Bromäthylen entstehende Verbindungen, von Schad CXVIII, 207; Verhalten eines Gemenges von Bromäthylen und Brompropylen beim Sieden, nach Bauer Suppl. I, 250.
Bromamylen $C_{10}H_{10}Br_2$, über einige Reactionen desselben, von Bauer CXX, 167.
Brombenzoësäure, untersucht von Griefs CXVII, 25.
Brombernsteinsäure vgl. Mono- und Bibrombernsteinsäure.
Brombuttersäure, untersucht von Gorup-Besanez CXVIII, 248, von Naumann CXIX, 115, von Borodine CXIX, 121, von Friedel und Machuca CXX, 279, von Schneider CXX, 279.
Bromchlorwasserstoffs. Glycerinäther, untersucht von Reboul Suppl. I, 225, 227.
Bromcyan, Darstellung nach Langlois Suppl. I, 383.
Bromguajaksäure, untersucht von Hlasiwetz CXIX, 275.
Brommaleïnsäure vgl. Monobrommaleïnsäure.
Bromoäthyltriäthylarsonium - Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 311.
Bromoäthyltriäthylphosphonium-Salze, untersucht von Hofmann Suppl. I, 154 (Einwirkung von Ammoniak auf das Bromid 290, s. g. substituirter Ammoniake 295 ff., von Triäthylarsin 306).
Bromoäthyltrimethylphosphonium-Salze, untersucht von Hofmann Suppl. I, 282.
Brompropionsäure, untersucht von Friedel und Machuca CXX, 286 f.
Brompropylen vgl. bei Bromäthylen.
Bromvaleriansäure, untersucht von Gorup-Besanez CXVIII, 251, von Borodine CXIX, 121.
Bromwasserstoffs. Glycidäther, untersucht von Reboul : einfach- : Suppl. I, 227, zweifach-: 230.
Brucin : über einige aus Brucin und Bromäthylen entstehende Verbindungen, von Schad CXVIII, 207.
Brucinvinyl-Ammoniumoxydhydrat, untersucht von Schad CXVIII, 211.
Buttersäure, Einwirkung von Brom vgl. Brombuttersäure; Einwirkung von Chlor nach Naumann CXIX, 115 u. 120, nach Friedel u. Machuca CXX, 282.
Butylactinsäure vgl. Butylmilchsäure.
Butylalkohol, Bildung aus Butylglycol nach Wurtz Suppl. I, 380.
Butylglycol, Reduction zu Butylalkohol nach Wurtz Suppl. I, 380.
Butylmilchsäure, Bildung aus Buttersäure durch Vermittelung der Monobrombuttersäure nach Naumann CXIX, 115; vgl. Friedel und Machuca CXX, 284.
Butyryl (Di-Butyryl), untersucht von Freund CXVIII, 37.

C.

Cäsium, Mittheilung über dasselbe von Bunsen CXIX, 107.
Caffeïn : über die Beziehungen zwischen Guanin, Xanthin, Theobromin, Caffeïn und Kreatinin, von Strecker CXVIII, 151 (Bildung des Caffeïns aus Theobromin 170).
Caffeebohnen vgl. Kaffeebohnen.
Calcium, Erkennung durch Spectralbeobachtungen nach Kirchhoff und Bunsen CXVIII, 357.

Campher säure, Einwirkung des Phosphorsuperchlorids nach Moitessier CXX, 252.
Camphorylchlorid, untersucht von Moitessier CXX, 252.
Caprinsäure aus s. g. Oenanthäther, untersucht von Fischer CXVIII, 312.
Caprylsäure aus s. g. Oenanthäther, untersucht von Fischer CXVIII, 315.
Carotin, untersucht von Husemann CXVII, 200.
Catechusäuren, über die verschiedenen, von Strecker CXVIII, 285.
Ceratophyllin, Mittheilung über dasselbe von Hesse CXIX, 365.
Chinasäure, Vorkommen in den Kaffeebohnen nach Zwenger und Siebert Suppl. I, 77 (Untersuchung von chinas. Salzen 80); über die Krystallform der Chinasäure, von Knop CXIX, 327.
Chinin: über das neutrale Chininsulfat, von Jobst und Hesse CXIX, 361.
Chlor, Atomgewicht nach Stas Suppl. I, 75.
Chloracetyl, über einige Zersetzungen desselben, von Hübner CXX, 330.
Chloräthylen $C_4H_4Cl_2$, Einwirkung auf Triäthylphosphin untersucht von Hofmann Suppl. I, 276; über die Einwirkung von Phosphorchlorid, von Hübner CXX, 332.
Chloral, Einwirkung desselben auf Natriumalkoholat untersucht von Kekulé CXIX, 187.
Chlorbenzil, untersucht von Zinin CXIX, 178.
Chlorbenzoësäure vgl. Mono- und Bichlorbenzoëäther.
Chlorbromwasserstoffs. Glycidäther, untersucht von Reboul Suppl. I, 230.
Chlorbutyryl, Einwirkung von Natrium u. a. auf dasselbe nach Freund CXVIII, 35.
Chlorcyan, Darstellung des flüchtigen nach Langlois Suppl. I, 383.
Chlorkalk, über das Verhalten desselben bei nach und nach erfolgender Behandlung mit Wasser, und über die Constitution desselben, von Fresenius CXVIII, 317.
Chlorkohlenstoff C_4Cl_6, Bildung aus Buttersäure nach Naumann CXIX, 120.
Chlormagnesium, spec. Gewicht der Lösungen nach Schiff CXVIII, 90.
Chloroäthyltriäthylphosphonium-Salze, untersucht von Hofmann Suppl. I, 276 ff.
Chlors. Kali, Zusammensetzung nach Stas Suppl. I, 72.
Chlorsilber, Zusammensetzung nach Stas Suppl. I, 64.
Chlorwasserstoffs. Glycerinäther, zweifach-, untersucht von Reboul Suppl. I, 225.
Chlorwasserstoffs. Glycidäther, untersucht von Reboul: einfach-: Suppl. I, 221, zweifach-: 229.
Chlorwasserstoffs. Propylglycoläther, untersucht von Oser Suppl. I, 254.
Cholestearin, Notiz über dasselbe von Planer CXVIII, 25.
Cholestrophan, Bildung aus Parabansäure nach Strecker CXVIII, 173.
Chromoxyd, über das magnetische, von Geuther CXVIII, 61.
Chromsäure, Nachweisung derselben nach Schiff CXX, 208; Verhalten der chroms. zu weins. Salzen, untersucht von Schiff CXX, 210.
Chromsuperoxyd, Mittheilung darüber von Schiff CXX, 207.
Citraconsäureanhydrid, Einwirkung des Broms untersucht von Kekulé Suppl. I, 351.
Collinsäure: eine Säure $C_{12}H_4O_4$ betreffende Mittheilungen von Church CXX, 337, von Warren de la Rue und Müller CXX, 342.
Cotarnin, untersucht von Matthiessen und Foster Suppl. I, 331, 335.
Cotarninsäure, untersucht von Mat-

thiessen und Foster Suppl. I, 335.
Cuminalkohol, Umwandlung zu einer der Cuminsäure homologen Säure nach Rossi Suppl. I, 139; von ihm sich ableitende Basen untersucht von Rossi Suppl. I, 141.
Cuminamin-Basen, untersucht von Rossi Suppl. I, 141.
Cyan: Bildung von Oxalsäure durch Oxydation von Cyanverbindungen, nach Berthelot CXX, 254; über einige Cyanverbindungen der Platinmetalle, von Martius CXVII, 357.
Cyanacetyl, untersucht von Hübner CXX, 334.
Cyanäthylen, dargestellt von Simpson CXVIII, 374, von Geuther CXX, 268.
Cyansilber, Einwirkung von Phosphorchlorid untersucht von Hübner CXX, 334.
Cyansulfid, untersucht von Linnemann CXX, 36.

D.

Daucus carota, Untersuchung der Wurzel durch Husemann CXVII, 200.
Di-Verbindungen vgl. *Bi*-Verbindungen.
Diäthyl-chlorwasserstoffs. Glycerinäther, untersucht von Reboul und Lourenço CXIX, 237.
Diäthylenalkohol, Oxydation desselben untersucht von Wurtz CXVII, 137.
Diäthyl-Glycerinäther, untersucht von Reboul Suppl. I, 239.
Diamyldisulfophosphorsäure, untersucht von Kovalevsky CXIX, 311.
Diamyl-Glycerinäther, untersucht von Reboul Suppl. I, 238.
Diamylphosphorsäure, untersucht von Kraut CXVIII, 102.
Diansäure, Mittheilung über dieselbe von Kobell CXIX, 283.
Diarsonium-Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 275, 316.
Diazoanis-Amidoanissäure, untersucht von Griefs CXVII, 44.
Diazobenzoë-Amidobenzoësäure, untersucht von Griefs CXVII, 2.
Diazobenzoësäure, vorläufige Notiz über Verbindungen derselben von Griefs CXX, 125.
Diazodibromphenylschwefelsäure, untersucht von Schmitt CXX, 156.
Diazophenylschwefelsäure, untersucht von Schmitt CXX, 144 (Einwirkung von Schwefelwasserstoff 162).
Diazosalyl-Salpetersäure, untersucht von Griefs CXVII, 43.
Diazotoluyl-Amidotoluylsäure, untersucht von Griefs CXVII, 58.
Dibrombuttersäure, untersucht von Schneider CXX, 281.
Dibromphenylschwefelsäure, untersucht von Schmitt CXX, 158.
Dibromsulfanilidsäure, untersucht von Schmitt CXX, 138.
Dicarbonsäuren, Ueberführung derselben in die zugehörenden Monocarbonsäuren nach Kolbe CXIX, 173.
Diglycerinalkohol, untersucht von Lourenço CXIX, 230; davon sich abeitende Verbb. untersucht von Reboul und Lourenço CXIX, 234 f.
Diglycoläthylensäure, untersucht von Wurtz CXVII, 140.
Diglycolsäure, untersucht von Wurtz CXVII, 139.
Dijodacetamid, untersucht von Perkin und Duppa CXVII, 356.
Dijodessigsäure, untersucht von Perkin und Duppa CXVII, 351.
Dijodsalicylsäure, untersucht von Lautemann CXX, 304.
Dimethyldisulfophosphorsäure, untersucht von Kovalevsky CXIX, 306.
Dioxymethylen, Einwirkung der Alkalien untersucht von Butlerow CXX, 295.
Dioxysalicylsäure, über die Darstellung aus Dijodsalicylsäure, von Lautemann CXX, 317.

Diphosphonium-Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 145, 177 (Einwirkung der Wärme auf das Diphosphoniumhydrat 203).
Disulfophosphors. Methyl, untersucht von Kovalevsky CXIX, 303.
Dulcin, über die Einwirkung der Salpetersäure, von Carlet CXVII, 143.

E.

Eisenglanz, künstlich krystallisirt erhalten von Deville CXX, 180, von Kuhlmann CXX, 185 f.
Eisenoxydoxydul vgl. Magneteisen.
Eisenwasserstoff, untersucht von Wanklyn und Carius CXX, 69.
Eiter, Analyse von Giesecke CXVII, 110.
Elaldehyd, untersucht von Lieben Suppl. I, 115.
Electricität: über die Vertheilung derselben in Nichtleitern, von Buff CXIX, 53.
Erdharz von Baku untersucht von Petersen CXVIII, 82.
Erythrin, untersucht von Hlesse CXVII, 304.
Erythroglycin, untersucht von Hesse CXVII, 327.
Erythroglycinschwefelsäure, untersucht von Hesse CXVII, 329.
Essigs. Aethyl, Einwirkung von Schwefelkalium nach Schiff CXVIII, 90; Zersetzung durch wasserfreie Alkalien nach Berthelot und Fleurieu Suppl. I, 272.
Essigs. Chlor und essigs. Jod, untersucht von Schützenberger CXX, 115.
Everninsäure, untersucht von Hesse CXVII, 299.
Evernitinsäure, untersucht von Hesse CXVII, 301.
Evernsäure, untersucht von Hesse CXVII, 297.

F.

Fäulnifs, über Filtration der Luft in Beziehung auf dieselbe, von Schröder CXVII, 273.
Farbe: über die Neutralisation der Farbe bei der Mischung gewisser Salzlösungen, von Field CXX, 344.
Fette, über die Oxydationsproducte derselben, von Arppe CXX, 288.
Fettsäure, über den durch Destillation mit Baryt entstehenden Kohlenwasserstoff, von Riche CXVII, 265.
Fichtelit, über die Krystallform desselben, von Clark CXIX, 226.
Flamme: Demonstration der dunkelen Flammenzone nach Schiff CXVIII, 93.
Flechtenstoffe, Untersuchung einiger von Hesse CXVII, 297.
Flüssigkeiten, über die Ausdehnung derselben beim Erwärmen über den Siedepunkt, von Mendelejeff CXIX, 1.
Formēn, über einfach-nitrirtes, von Schischkoff CXIX, 247.
Fumarsäure, Untersuchungen über dieselbe von Kekulé Suppl. I, 129.

G.

Gährung, über Filtration der Luft in Beziehung auf dieselbe, von Schröder CXVII, 273.
Galbanumharz, untersucht von Mössmer CXIX, 257.
Galbanumöl, untersucht von Mössmer CXIX, 262.
Gallussäure, Bildung aus Salicylsäure nach Lautemann CXVIII, 124 (vgl. Dioxysalicylsäure).
Gase, über die spec. Wärme derselben, von Clausius CXVIII, 106; Bemerkungen zu dieser Abhandlung, von Buff CXVIII, 120; über die Condensation von Gasen nur durch Temperaturerniedrigung, von Loir und Drion

CXX, 212; Analyse eines brennbaren Gasgemisches aus dem Salzbergwerke zu Wieliczka, von Pebal CXVIII, 27; Gasabsorption vgl. Absorption.
Gebläselampe, Construction nach Schiff CXVIII, 94.
Glycerin, Verbindungen mit den Säuren des Arsens untersucht von Schiff CXVIII, 86; über einige Aetherarten desselben, von Reboul und Lourenço CXIX, 237; Beziehungen der Glycerin-Aetherarten zu den Aethern des Glycids, untersucht von Reboul Suppl. I, 218; Umwandlung des Glycerins zu Propylglycol nach Lourenço CXX, 89.
Glycerinsäure, über die Darstellung und die Einwirkung von Jodphosphor, von Beilstein CXX, 226.
Glycid-Aether und Beziehungen derselben zu den Aethern des Glycerins, untersucht von Reboul Suppl. I, 218.
Glycogen, über Gewinnung und Reindarstellung desselben, von Gorup-Besanez CXVIII, 227.
Glycol: über die Umwandlung des Alkohols zu Glycol, von Caventou CXX, 322; Bemerkungen über die Natur des Glycols, von Debus CXVIII, 253; Einwirkung von Chlorzink untersucht von Bauer CXVII, 141; Umwandlung zu Alkohol nach Lourenço CXX, 89.
Glycole, Allgemeines über dieselben, von Wurtz Suppl. I, 85.
Glycyrretin, untersucht von Gorup-Besanez CXVIII, 242.
Glycyrrhizin, untersucht von Gorup-Besanez CXVIII, 236.
Glyoxal, Bemerkungen über die Natur desselben, von Debus CXVIII, 253.
Greenockit, künstlich krystallisirt erhalten von Deville und Troost CXX, 187.
Guajakharzsäure, untersucht von Hlasiwetz CXIX, 266.
Guanidin, untersucht von Strecker CXVIII, 159.
Guanin: über die Beziehungen zwischen Guanin, Xanthin, Theobromin, Caffeïn und Kreatinin, von Strecker CXVIII, 151 (Untersuchung des Guanins 152 ff.).
Guano: über den Peru-Guano, von Liebig CXIX, 11.

H.

Harnsäure: Beiträge zur Kenntnifs der Harnsäuregruppe, von Baeyer CXIX, 126.
Harns. Natron, über in durchsichtigen Kugeln erscheinendes, von Baumgarten CXVII, 106.
Harnstoffe, über mehratomige, von Volhard CXIX, 348.
Hausmannit, künstlich krystallisirt erhalten von Deville CXX, 183, von Debray CXX, 184, von Kuhlmann CXX, 185 f.
Hemipinsäure, Mittheilungen über dieselbe von Matthiessen und Foster Suppl. I, 332 f.
Hexaäthylenalkohol, dargestellt von Lourenço CXVII, 270.
Homocuminsäure, untersucht von Rossi Suppl. I, 139.
Hydantoïn, Mittheilung über dasselbe von Baeyer CXVII, 178.
Hydrindinschwefelsäure, untersucht von G. und A. Schlieper CXX, 20.
Hydrocarotin, untersucht von Husemann CXVII, 200.
Hydurilsäure, Notiz darüber von Baeyer CXIX, 128.

I.

Indigblau-Schwefelsäure, über die Oxydationsproducte derselben, von G. und A. Schlieper CXX, 1.
Indinschwefelsäure, untersucht von G. und A. Schlieper CXX, 24.

Inosit, leichtere Abscheidung desselben nach Lane CXVII, 118.
Iridium, Cyanverbindungen desselben untersucht von Martius CXVII, 369.
Isatinschwefelsäure, untersucht von G. und A. Schlieper CXX, 1.
Itaconsäure, Untersuchungen über dieselbe von Kekulé Suppl. I, 338.

J.

Jodäthyl, Einwirkung des Chlorschwefels S_2Cl untersucht von Guthrie CXX, 354.
Jodäthylen $C_4H_4J_2$, Einwirkung auf Triäthylphosphin untersucht von Hofmann Suppl. I, 279.
Jodanissäure, untersucht von Griefs CXVII, 54.
Jodchlorwasserstoffs. Glycerinäther, untersucht von Reboul Suppl. I, 226.
Jodkalium, über die Einwirkung des übermangans. Kali's, von Weltzien CXX, 349.
Jodmethylen $C_2H_2J_2$, Einwirkung von Kupfer und Wasser untersucht von Butlerow CXX, 356.
Jodoform, über die bei Einwirkung von Aethernatron sich bildende Säure, von Butlerow CXVIII, 325.
Jodpropionsäure, aus Glycerinsäure dargestellt von Beilstein CXX, 230.
Jodpropyl, aus Butylglycol dargestellt von Wurtz Suppl. I, 381.
Jodsalicylsäuren, untersucht von Lautemann CXX, 300.
Jodschwefel S_2J, untersucht von Guthrie CXX, 352.
Jodtoluylsäure, untersucht von Griefs CXVII, 61.
Jodwasserstoffs. Glycidäther, einfach-, untersucht von Reboul Suppl. I, 227.

K.

Kaffeebohnen, über das Vorkommen von Chinasäure in denselben, von Zwenger und Siebert Suppl. I, 77.
Kaffeïn vgl. Caffeïn.
Kali: technische Bestimmung von Kali neben Natron in neutralen und alkalischen Verbindungen nach Mohr CXIX, 123.
Kalium, Erkennung durch Spectralbeobachtungen nach Kirchhoff und Bunsen CXVIII, 355; Atomgewicht nach Stas Suppl. I, 75.
Ketone, über die Natur derselben, von Freund CXVIII, 1; über die den Ketonen beizulegenden Formeln, von Petersen CXVIII, 75.
Knallsäure, über die rationelle Formel derselben, von Schischkoff Suppl. I, 104.
Knorpel: über Bildung von Zucker aus demselben und die Umsetzung des genossenen Knorpels im menschlichen Körper, von Fischer und Bödeker CXVII, 111; über das im Magen aus Knorpel entstehende Pepton, von Marcet CXX, 250.
Kohlensäure, Bestimmung in kohlens. Salzen nach Kolbe CXIX, 129; über die Darstellung fester, von Loir und Drion CXX, 211; directe Umwandlung der Kohlensäure zu Ameisensäure nach Kolbe und Schmitt CXIX, 251.
Kohlenwasserstoffe: über einige Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_n, von Guthrie CXIX, 83.
Kreatinin: über die Beziehungen zwischen Guanin, Xanthin, Theobromin, Caffeïn und Kreatinin, von Strecker CXVIII, 151; Mittheilungen über das Kreatinin von Neubauer CXIX, 27; CXX, 257.
Kreosot, über einen rothen Farbstoff aus demselben, von Kolbe und Schmitt CXIX, 169.
Krokonsäure, Beitrag zur Kenntnifs derselben, von Will CXVIII, 177.
Krystallisation, über Filtration der Luft in Beziehung auf dieselbe, von Schröder CXVII, 273.

Kupfer, Darstellung von fein zertheiltem nach Schiff CXVIII, 89.

L.

Lactäthylamid, untersucht von Wurtz und Friedel CXIX, 372.
Lampe vgl. Gebläselampe.
Legirung, Wood's leichtflüssige CXVII, 144.
Leucin, über Entschwefelung desselben, von Gorup-Besanez CXVIII, 230.
Leucindinschwefelsäure, untersucht von G. u. A. Schlieper CXX, 34.
Leucinsäure, untersucht von Waage CXVIII, 295.
Leucinsäurenitril, über das s. g., von Erlenmeyer CXIX, 17.
Leukonsäure, untersucht von Will CXVIII, 184.
Lithion, über das Vorkommen in Meteoriten, von Wöhler CXX, 253.
Lithium, Erkennung durch Spectralbeobachtungen nach Kirchhoff und Bunsen CXVIII, 353.
Lösungen, vgl. Salzlösungen.
Luft: über Filtration der Luft in Beziehung auf Gährung, Fäulnifs und Krystallisation, von Schröder CXVII, 273.
Luteolin, untersucht von Schützenberger und Paraf Suppl. I, 256.

M.

Magensaft, über die Bestandtheile desselben, von Marcet CXX, 250.
Magnesia vgl. Periklas.
Magneteisen, künstlich krystallisirt erhalten von Deville CXX, 182, von Debray CXX, 184 f., von Kuhlmann CXX, 186.
Magnoferrit, künstlich nachgebildet von Deville CXX, 183.
Maleïnsäure, Untersuchungen über dieselbe von Kekulé Suppl. I, 129.
Mandelöl, über die Einwirkung der Salpetersäure, von Arppe CXX, 292.
Manganoxydoxydul vgl. Hausmannit.
Manganoxydul, krystallisirt erhalten von Deville CXX, 183.
Mannit, über die Producte der Einwirkung des Platinmohrs, von Gorup-Besanez CXVIII, 257.
Mannitose, untersucht von Gorup-Besanez CXVIII, 273.
Mannitsäure, untersucht von Gorup-Besanez CXVIII, 259.
Meconin, Mittheilungen über dasselbe von Matthiessen und Foster Suppl. I, 332 f.
Menthaöl, über festes des Handels, von Gorup-Besanez CXIX, 245; Untersuchungen über den Menthacampher von Oppenheim CXX, 350.
Mercaptan, Bildung aus Essigäther nach Schiff CXVIII, 90.
Metaglycerin, untersucht von Lourenço CXIX, 232.
Metalllegirung vgl. Legirung.
Metastyrol, über das Vorkommen desselben, von Kovalevsky CXX, 66.
Meteoriten, über das Vorkommen von Lithion in denselben, von Wöhler CXX, 253.
Methionsäure, Bildung aus Milchsäure nach Strecker CXVIII, 291
Methylenitan, untersucht von Butlerow CXX, 296.
Milchsäure, über die Bildung derselben aus Propionsäure, von Friedel und Machuca CXX, 285; über die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure, von Strecker CXVIII, 290; Untersuchungen über Milchsäure von Wurtz und Friedel CXIX, 369; über eine der Milchsäure isomere Säure, von Beilstein CXX, 234 f.

Milchzucker, über eine neue Säure aus demselben, von Hlasiwetz CXIX, 281.
Mineralien, über die künstliche Nachbildung krystallisirter, von Deville CXX, 176 ff.
Mineralwasser: Untersuchung der Mineralquellen von Wiesau in der Oberpfalz, von Gorup-Besanez CXIX, 240.
Mohrrübe, vgl. Daucus carota.
Molybdänsäure, über die Darstellung und quantitative Bestimmung, von Wich CXVIII, 43.
Monarsonium-Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 311.
Monobromäpfelsäure, untersucht von Kekulé Suppl. I, 361 ff.
Monobrombernsteinsäure, untersucht von Kekulé CXVII, 125.
Monobrombuttersäure vgl. Brombuttersäure.
Monobromcitraconsäureanhydrid, untersucht von Kekulé Suppl. I, 351.
Monobrommaleïnsäure, untersucht von Kekulé Suppl. I, 367 f.
Monochlorbenzoësäure (aus Salicylsäure) und daran sich anschliefsende Verbindungen, untersucht von Kekulé CXVII, 150 ff., 157.
Monojodsalicylsäure, untersucht von Lautemann CXX, 302.
Monophosphonium-Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 154.
Myrons. Kali, über die Zusammensetzung desselben, von Will CXIX, 376.

N.

Naphtalin, Einwirkung der Untersalpetersäure untersucht von Guthrie CXIX, 89.
Narcotin, über die chemische Constitution desselben und seiner Zersetzungsproducte, von Matthiessen und Foster Suppl. I, 330.
Natrium, Erkennung durch Spectralbeobachtungen nach Kirchhoff und Bunsen CXVIII, 353; Atomgewicht nach Stas Suppl. I, 75.
Nicotin, Verbindung mit Chlorbenzoyl untersucht durch Will CXVIII, 206.
Nitrobenzol, über eine durch Oxydation daraus entstehende Säure, von Church CXX, 338.
Nitrochlorbenzoësäure, untersucht von Kekulé CXVII, 153.
Nitroform, Mittheilung über dasselbe von Schischkoff CXIX, 247.
Nitrokohlenstoff, Vierfach-, untersucht von Schischkoff CXIX, 247.
Nitroxin = Untersalpetersäure CXIX, 83.

O.

Oenanthol, über die Einwirkung des Aetzkalks, von Fittig CXVII, 76.
Oenanthsäure und Aethyläther derselben, untersucht von Fischer CXVIII, 307.
Oenanthylalkohol und Derivate desselben, untersucht von Petersen CXVIII, 70.
Oenanthylsäure, über den durch Destillation mit Baryt entstehenden Kohlenwasserstoff, von Riche CXVII, 267.
Opiansäure, Zersetzungen derselben untersucht von Matthiessen und Foster Suppl. I, 332.
Orcin und Derivate desselben, untersucht von Hesse CXVII, 323.
Orsellinsäure, untersucht von Hesse CXVII, 311.
Osmium, Cyanverbindungen desselben untersucht von Martius CXVII, 361.
Oxäthyltriäthylphosphonium-Salze, untersucht von Hofmann Suppl. I, 165.
Oxäthyltrimethylphosphonium-Salze, untersucht von Hofmann Suppl. I, 286.

Oxalsäure, Bildung durch Oxydation von Cyanverbindungen, nach Berthelot CXX, 254; Bildung aus Alkohol durch Baryt bei gewöhnlicher Temperatur, nach Berthelot Suppl. I, 144.
Oxals. Aethyl, über die Darstellung desselben von Kolbe CXIX, 172, von Toussaint CXX, 237.
Oxalurs. Salze, untersucht von Waage CXVIII, 301.
Oxaminsäure, über Darstellung und Eigenschaften derselben, von Toussaint CXX, 237.
Oxybenzaminsäure vgl. Amidobenzoësäure.
Oxybuttersäure, untersucht von Friedel und Machuca CXX, 284.
Oxydibromphenylschwefelsäure, untersucht von Schmitt CXX, 161.
Oxyphenylschwefelsäure, untersucht von Schmitt CXX, 148.
Oxysalicylsäure, untersucht von Lautemann CXX, 311.
Oxytolsäure, untersucht von Fittig CXX, 217.
Ozon: über die Anwendung zur Reinigung vergilbter Drucke u. a., von Gorup-Besanez CXVIII, 232.

P.

Parabansäure aus Guanin untersucht von Strecker CXVIII, 156; Umwandlung der Parabansäure zu Cholestrophan, von Demselben CXVIII, 173.
Paradiphosphonium-Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 208.
Paraldehyd, untersucht von Lieben Suppl. I, 115.
Pentaäthylenalkohol, dargestellt von Lourenço CXVII, 270.
Periklas, künstlich krystallisirt erhalten von Deville CXX, 183, von Debray CXX, 184.
Pfeffermünzstearopten vgl. bei Menthaöl.
Phenylschwefelsäure $C_{12}H_6S_2O_8$, untersucht von Freund CXX, 76.
Phenylschweflige Säure o. Phenylschwefelsäure $C_{12}H_6S_2O_6$, untersucht von Freund CXX, 76, von Schmitt CXX, 152.
Phillygenin, untersucht von Bertagnini und Luca CXVIII, 127.
Phillyrin, untersucht von Bertagnini und Luca CXVIII, 124.
Phloramin, untersucht von Hlasiwetz CXIX, 202.
Phloretin, Einwirkung des Broms untersucht von Schmidt und Hesse CXIX, 103.
Phloridzinzucker, untersucht von Schmidt CXIX, 92.
Phloroglucin, Untersuchungen über dasselbe von Hlasiwetz CXIX, 199.
Phosphammonium - Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 275.
Phospharsonium-Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 275, 306.
Phosphor, über die Zertheilung desselben durch Harn, von Schiff CXVIII, 88.
Phosphorbasen, zur Kenntnifs derselben, von Hofmann Suppl. I, 1, 145, 275.
Phosphorsäure, über die Titrirung derselben, von Boedeker CXVII, 195; über Fleitmann u. Henneberg's phosphors. Salze, von Uelsmann CXVIII, 99; über den Phosphorsäuren sich anschliefsende Gruppen neuer organischer Körper, von Carius CXIX, 289.
Pikroerythrin, untersucht von Hesse CXVII, 320.
Piperinsäure, über die Spaltung derselben durch Kalihydrat, von Strecker CXVIII, 280.
Platin, Cyanverbindungen desselben untersucht von Martius CXVII, 374.
Platinmetalle: Darstellung der einzelnen aus den Platinrückständen nach Martius CXVII, 357; Untersuchungen über Platinmetalle von Gibbs CXX, 99; über

einige Cyanverbindungen der Platinmetalle, von Martius CXVII, 357.
Polyäthylen-Alkohole, untersucht von Lourenço CXVII, 269, besprochen von Wurtz Suppl. I, 91; Oxydation derselben untersucht von Wurtz CXVII, 136.
Polyglycerin-Alkohole, Untersuchungen über dieselben von Lourenço CXIX, 228; über einige Aethyläther derselben, von Reboul und Lourenço CXIX, 233.
Propionsäure, Einwirkung des Broms und Umwandlung derselben zu Milchsäure untersucht von Friedel und Machuca CXX, 285.
Propionyläthyl, untersucht von Freund CXVIII, 9.
Propylalkohol, Bildung aus Propylglycol nach Wurtz Suppl. I, 380.
Propylen, Umwandlung des einfach-gebromten zu Allylen nach Sawitsch CXIX, 185.
Propylenoxyd, untersucht von Oser Suppl. I, 253.
Propylglycol, Bildung aus Glycerin nach Lourenço CXX, 89; Reduction zu Propylalkohol nach Wurtz Suppl. I, 380.
Protocatechusäure, untersucht von Strecker CXVIII, 285.
Pyrocatechin vgl. Brenzcatechin.
Pyroglycerinalkohol, untersucht von Lourenço CXIX, 230.
Pyroglycid, untersucht von Lourenço CXIX, 232.
Pyroguajacin, untersucht von Hlasiwetz CXIX, 277.
Pyroweinsäure vgl. Brenzweinsäure.
Pyrrolroth, zur Geschichte desselben, von Hesse CXIX, 368.

Q.

Quadri-Verbindungen vgl. *Tetra*-Verbindungen.
Quadribromerythrin, untersucht von Hesse CXVII, 309.
Quadribromphloretin, untersucht von Schmidt und Hesse CXIX, 105.
Quercetin, untersucht von Zwenger und Dronke Suppl. I, 261.
Quercetinsäure, Einwirkung von Chloracetyl untersucht von Pfaundler CXIX, 213.
Quercitrin, untersucht von Zwenger und Dronke Suppl. I, 266.

R.

Radicale, über s. g. sauerstoffhaltige, von Freund CXVIII, 33; vgl. Alkoholradicale.
Rhodium, Cyanverbindungen desselben untersucht von Martius CXVII, 372.
Rhodizonsäure, untersucht von Will CXVIII, 187.
Ricinusöl, über die Producte der Destillation desselben mit Natronhydrat, von Petersen CXVIII, 69; über die Einwirkung der Salpetersäure, von Arppe CXX, 288.
Robinin, untersucht von Zwenger und Dronke Suppl. I, 257.
Roccellsäure, untersucht von Hesse CXVII, 332.
Rubidium, Mittheilung über dasselbe von Bunsen CXIX, 107.
Rutil, künstlich krystallisirt erhalten von Deville CXX, 181 f.

S.

Salicinzucker, untersucht von Schmidt CXIX, 92.
Salicylsäure, Beiträge zur Kenntnifs derselben von Kekulé CXVII, 145; Beitrag zur Kenntnifs der Salicylsäuren, von Lautemann CXX, 299; Umwandlung der Salicylsäure zu Gallussäure nach Lautemann CXVIII, 124; über die Umwandlung derselben zu Oxysalicylsäure und

Oxyphenylsäure, von Lautemann CXVIII, 372.
Saligenin, Untersuchungen über dasselbe von Beilstein und Seelheim CXVII, 83.
Salpetersäure, über die Bildung beim Verbrennen von Wasserstoff in stickstoffhaltigem Sauerstoff, von Kolbe CXIX, 176.
Salpeters. Natron, über das Verhalten zum Braunstein, von Wöhler CXIX, 375.
Salpeters. Silberoxyd, Zusammensetzung nach Stas Suppl. I, 66.
Salylsäure, Bildung aus Diazobenzoë-Amidobenzoësäure und Amidobenzamid nach Griefs CXVII, 34, 36, 65; über die Zersetzung der Salylsäure durch Aetzbaryt, von Cannizzaro Suppl. I, 274; vgl. bei Benzoësäure.
Salzlösungen: über die Neutralisation der Farbe bei der Mischung gewisser Salzlösungen, von Field CXX, 344.
Sandsteine: Analysen glaukonitischer und kalkiger Sandsteine der Kreideformation bei Ortenburg in Niederbayern, von Rofshirt CXVIII, 251.
Sauerstoff: über die Fabrikation des Gases, von Deville und Debray CXVII, 295; Bestimmung des Sauerstoffs, namentlich in den Oxydationsstufen des Stickstoffs, nach Petersen CXVIII, 79; Bestimmung der zur Verbrennung organischer Stoffe nöthigen Sauerstoffmenge, von Stromeyer CXVII, 247.
Schwefel, Atomgewicht nach Stas Suppl. I, 75.
Schwefeläthylamyl, untersucht von Carius CXIX, 317; vgl. CXX, 63, 66, 255, 356.
Schwefeläthylmethyl, untersucht von Carius CXIX, 314; vgl. CXX, 64, 255, 356.
Schwefelbenzyl (Zweifach-), untersucht von Vogt CXIX, 145.
Schwefelcadmium vgl. Greenockit.
Schwefelcyan vgl. Cyansulfid.
Schwefelkohlenstoff: über die Einwirkung von Einfach-Schwefelkohlenstoff auf Antimonsuperchlorid, von Husemann CXVII, 229.
Schwefellebern, über die Analyse derselben, von Schiff CXVII, 95.
Schwefelsäure, Reduction zu Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff im Entstehungszustand, nach Kolbe CXIX, 174.
Schwefels. Bleioxyd, Zusammensetzung nach Stas Suppl. I, 71.
Schwefels. Silberoxyd, Zusammensetzung nach Stas Suppl. I, 73.
Schwefelsilber, Zusammensetzung nach Stas Suppl. I, 66.
Schwefelzink, hexagonal krystallisirt erhalten von Deville und Troost CXX, 186; vgl. Wurtzit.
Schweflige Säure, über ein neues Reagens für dieselbe, von Boedeker CXVII, 193; Nachweisung geringer Mengen des Gases nach Schiff CXVIII, 91; Absorption des Gases in Wasser untersucht von Sims CXVIII, 334; über die Einwirkung der schwefligen Säure auf einige Metalle und Metalloxyde bei höherer Temperatur, von Schiff CXVII, 92.
Selensäure, Darstellung nach Fabian Suppl. I, 241; Verhalten zum Alkohol, nach Demselben Suppl. I, 244.
Silber, Darstellung von reinem und Atomgewicht desselben nach Stas Suppl. I, 64, 75.
Silicate, künstliche Nachbildung krystallisirter nach Deville CXX, 176, 179.
Silicium, über das Atomgew. desselben, von Schiel CXX, 94.
Solanidin, untersucht von Zwenger und Kind CXVIII, 140.
Solanin, untersucht von Zwenger und Kind CXVIII, 129.
Spectralbeobachtungen vgl. Analyse.
Stannäthyle, über die Zusammensetzung derselben, von Kekulé CXIX, 190.
Stickoxydul, Darstellung auf nassem Wege nach Schiff CXVIII, 84.
Stickstoff, Atomgewicht nach Stas Suppl. I, 75; Bestimmung des

Sauerstoffgehaltes in den Oxydationsstufen des Stickstoffs nach Petersen CXVIII, 79.
Strontium, Erkennung durch Spectralbeobachtungen nach Kirchhoff und Bunsen CXVIII, 356.
Sulfanilidsäure, Beitrag zur Kenntnifs derselben von Schmitt CXX, 129.
Sulfobenzid, untersucht von Freund CXX, 81.
Sulfophosphorsäureanhydrid, Einwirkung auf Methyl- und Amyl-Alkohol untersucht von Kovalevsky CXIX, 303.
Sumpfgas, Vorkommen im Salzbergwerke von Wieliczka nach Pebal CXVIII, 27.

T.

Ter-Verbindungen vgl. *Tri*-Verbindungen.
Terephtalsäure, Mittheilung über dieselbe von Warren de la Rue und Müller CXX, 344.
Terpilen-Dibromhydrat dargestellt von Berthelot CXVIII, 376.
Tetra-Verbindungen vgl. *Quadri*-Verbindungen.
Tetrabrombuttersäure, untersucht von Schneider CXX, 281.
Tetrasulfophosphors. Amyl, untersucht von Kovalevsky CXIX, 310.
Theobromin: über die Beziehungen zwischen Guanin, Xanthin, Theobromin, Caffeïn und Kreatinin, von Strecker CXVIII, 151 (Umwandlung des Theobromins zu Caffeïn 170).
Titanoxyd, blaues, untersucht von Deville CXX, 182.
Titansäure vgl. Rutil.
Toluol, über die Einwirkung der Salpetersäure, von Fittig CXVII, 191, CXX, 214; vgl. bei Benzol.
Toluylsäure, über die aus Cyanbenzyl dargestellte, von Cannizzaro CXIX, 253.
Topas, über die Bildung desselben von Deville CXX, 176.
Trapa natans, Analysen der Asche und des Wassers, in welchem diese Pflanze wuchs, mitgetheilt von Gorup-Besanez CXVIII, 220.
Traubensäure, Bildung aus Bernsteinsäure CXVII, 132 f. (vgl. Weinsäure); über die aus Bibrombernsteinsäure entstehende, von Kekulé Suppl. I, 376; Bildung aus Dulcin nach Carlet CXVII, 143.
Traubenzucker, untersucht von Schmidt CXIX, 92.
Triäthylarsin, Einwirkung des Bromäthylens untersucht von Hofmann Suppl. I, 311.
Triäthylenalkohol, Oxydation desselben untersucht von Wurtz CXVII, 139.
Triäthyl-Glycerinäther, untersucht von Reboul und Lourenço CXIX, 288.
Triäthylphosphin und Derivate desselben untersucht von Hofmann Suppl. I, 2 (Schwefelkohlenstoff-Verbindung 26; Verbindung mit Schwefelcyanphenyl 36; Einwirkung von Schwefelcyanallyl 47; Verhalten zu Schwefelcyanäthyl und Schwefelcyanäthylen 53, zu Cyansäureverbindungen 57; Einwirkung von Bromäthylen 151, 202, von Bromvinyl 209, von Chloräthylen 276, von Jodäthylen 279; Verhalten zu Bromophenylammoniumsalzen 322, zu Chlorobenzol 323).
Triäthylphosphinoxychlorid, untersucht von Hofmann Suppl. I, 19.
Triäthylphosphinoxyd und Verbindungen desselben untersucht von Hofmann Suppl. I, 7; zur Kenntnifs des Triäthylphosphinoxyds, von Pebal CXX, 194.
Triäthylphosphinsulfid, untersucht von Hofmann Suppl. I, 21.
Triäthyl-Pyroglycerinäther, untersucht von Reboul und Lourenço CXIX, 285.

Trijodphenylsäure, untersucht von Lautemann CXX, 307.
Trijodsalicylsäure, untersucht von Lautemann CXX, 306.
Trimethylphosphin, Verhalten desselben untersucht von Hofmann Suppl. I, 59; Einwirkung des Bromids des bromoäthylirten Triäthylphosphoniums untersucht von Hofmann Suppl. I, 280, des Bromäthylens daselbst 281.
Trinitroacetonitril, Mittheilung über dasselbe von Schischkoff CXIX, 249.
Trinitrooxybenzylensäure, untersucht von Griefs CXVII, 29.
Tritomit von Brevig, analysirt von Möller CXX, 241.

U.

Ueberharnsäure, s. g., untersucht von Strecker CXVIII, 155.
Uebermangans. Kali, über die Einwirkung auf Jodkalium, von Weltzien CXX, 349.
Ultramarin, über die Zusammensetzung des blauen, von Böckmann CXVIII, 222.
Umbelliferon, untersucht von Mössmer CXIX, 260.
Unterschwefelsäure, Beitrag zur Kenntnifs derselben von Kraut CXVIII, 95.
Usninsäuren, untersucht von Hesse CXVII, 343.

V.

Valeraldehyd, über die Einwirkung des Aetzkalks, von Fittig CXVII, 68.
Valerolactinsäure, identisch mit Aethylmilchsäure nach Butlerow CXVIII, 325.
Verbindungen, Classification der organischen nach Kekulé CXVII, 127; über eine neue Klasse organischer Verbindungen, in welchen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist, von Griefs CXVII, 1; über neue organische Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist, von Griefs Suppl. I, 100; über eine neue Klasse von Verbindungen durch Substitution electronegativer Körper an die Stelle der Metalle in Sauerstoffsalzen, von Schützenberger CXX, 113; über die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen, von Kolbe CXVIII, 122, von Zinin CXIX, 179; über den Phosphorsäuren sich anschliefsende Gruppen neuer organischer Körper, von Carius CXIX, 289.
Vinyltriäthylarsonium - Verbindungen, untersucht von Hofmann Suppl. I, 313.
Vinyltriäthylphosphonium - Salze, untersucht von Hofmann Suppl. I, 173.

W.

Wärme, über die spec. Wärme der Gase, von Clausius CXVIII, 106; Bemerkungen zu dieser Abhandlung von Buff CXVIII, 120.
Wallrath, über die Einwirkung der Salpetersäure, von Arppe CXX, 292.
Wasser, Ausdehnung bei höheren Temperaturen nach Mendelejeff CXIX, 9; Verfahren zur Bestimmung der Härte des Wassers, von Wilson CXIX, 318.
Wasserstoff, über die Einführung desselben in organische Verbindungen, von Kolbe CXVIII, 122, von Zinin CXIX, 179.
Wau, vgl. Luteolin.
Weingeist vgl. Alkohol.
Weinsäure, Bildung aus Bernsteinsäure nach Kekulé CXVII, 120, Suppl. I, 365, nach Perkin und Duppa CXVII, 130 (vgl. CXVII, 132 f. u. Suppl. I, 376); Bildung aus Monobrom-

äpfelsäure nach Kekulé Suppl. I, 362; Umwandlung zu Bernsteinsäure und zu Aepfelsäure nach Dessaignes CXVII, 134.
Willemit, künstliche Nachbildung nach Deville CXX, 179.
Wismuth : über Wismuthoxydul und Wismuthstannat, von Schiff CXIX, 331; über Wismuthsäure, Wismuthoxyd und Verbindungen beider, von Demselben CXIX, 342.
Wolfram (Mineral), künstlich krystallisirt dargestellt von Geuther und Forsberg CXX, 270.
Wolframs. Salze, über krystallisirte, von Geuther und Forsberg CXX, 270.
Wurtzit, untersucht von Friedel CXX, 186.

X.

Xanthin : über die Beziehungen zwischen Guanin, Xanthin, Theobromin, Caffeïn und Kreatinin, von Strecker CXVIII, 151 (über das Xanthin aus Guanin 166).

Z.

Zimmtsäure, Vorkommen in Benzoëharz nach Kolbe und Lautemann CXIX, 139.
Zinkäthyl, über die Darstellung desselben, von Pebal CXVIII, 22.
Zinn : über die Titrirung des Zinns, von Stromeyer CXVII, 261.
Zinnäthyle, vgl. Stannäthyle.
Zinnoxydul : über die Verbindungen mit Zinnsäure und Antimonsäure, von Schiff CXX, 47.
Zinnsäure, über die Verbindungen mit Zinnoxydul, von Schiff CXX, 47.
Zinnstein, künstlich krystallisirt erhalten von Deville CXX, 181.
Zirkon, über die künstliche Nachbildung, von Deville CXX, 176.
Zucker : Bildung einer zuckerartigen Substanz durch Synthese, von Butlerow CXX, 295; über die Bildung von Zucker aus Knorpel, von Fischer und Boedeker CXVII, 111; zur Geschichte der Zuckerbildung aus Leim, von Schiff CXIX, 256; über Traubenzucker, Salicinzucker und Phloridzinzucker, von Schmidt CXIX, 92.

Autorenregister.

A.

Arppe (A. E.), zweite Mittheiüber die Oxydationsproducte der Fette CXX, 288.

B.

Baeyer (A.), vorläufige Notiz über das Hydantoïn CXVII, 178.
—, Beiträge zur Kenntnifs der Harnsäuregruppe CXIX, 126.
Barth (L.), über die Einwirkung des Chlors auf den Amylalkohol CXIX, 216.
Bauer (A.), über einen neuen mit dem Aldehyd isomeren Körper CXVII, 141.
—, über einige Reactionen des Bromamylens CXX, 167.
—, über eine merkwürdige Erscheinung bei der Destillation eines Gemenges von Bromäthylen und Brompropylen Suppl. I, 250.
Baumgarten, harnsaures Natron, in durchsichtigen Kugeln erscheinend CXVII, 106.
Baumhauer (E. H. v.), über das specifische Gewicht der Mischungen aus Alkohol und Wasser CXVII, 391.
Beilstein (F.), über die Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerinsäure CXX, 226.
Beilstein und Seelheim, über das Saligenin CXVII, 83.
Bertagnini und S. de Luca, über die chemische Constitution des Phillyrins CXVIII, 124.
Berthelot (M.), über das Terpilen-Dibromhydrat CXVIII, 376.
—, Bildung von Oxalsäure durch Oxydation von Cyanverbindungen CXX, 254.
—, über die Oxydation des Alkohols bei Einwirkung von Baryt bei gewöhnlicher Temperatur Suppl. I, 144.
Berthelot (M.) und A. de Fleurieu, über die Zersetzung der Aetherarten durch wasserfreie Alkalien Suppl. I, 271.
Böckmann (A.), über die Zusammensetzung des blauen Ultramarins CXVIII, 212.
Boedeker (C.), das Alkapton; ein Beitrag zur Frage: welche Stoffe des Harns können aus

einer alkalischen Kupferoxydlösung Kupferoxydul reduciren? CXVII, 98.
Boedeker (C.), ein neues Reagens für schweflige Säure CXVII, 193.
—, Titrirung der Phosphorsäure und des Arsens CXVII, 195.
Boedecker und Fischer vgl. Fischer und Boedeker.
Borodine (A.), über Bromvaleriansäure und Brombuttersäure CXIX, 121.
Buff (H.), Bemerkungen zu Clausius' Abhandlung über die spec. Wärme der Gase CXVIII, 120.
—, über die Vertheilung der Electricität in Nichtleitern CXIX, 53.
Bunsen (R.), über Cäsium und Rubidium CXIX, 107.
Bunsen (R.) und Kirchhoff vgl. Kirchhoff und Bunsen.
Butlerow (A.), über die Aethylmilchsäure CXVIII, 325.
—, Bildung einer zuckerartigen Substanz durch Synthese CXX, 295.
—, über eine neue Bildungsweise des Aethylens und seiner Homologen CXX, 356.

C.

Cannizzaro (S.), über den Anisalkohol und zwei davon sich ableitende sauerstoffhaltige Basen CXVII, 238.
—, über den Anisalkohol und eine neue der Anissäure homologe Säure CXVII, 243.
—, über die aus Cyanbenzyl dargestellte Toluylsäure CXIX, 253.
—, über die Zersetzung der Salylsäure durch Aetzbaryt Suppl. I, 274.
Carius (L.), über den Phosphorsäuren sich anschließende Gruppen neuer organischer Körper CXIX, 289.
—, über die Doppelsulfide der Alkoholradicale CXIX, 313.
—, Erklärung zu einer „Berichtigung u. s. w. von Herrn Linnemann" CXX, 255.
Carius und Wanklyn vgl. Wanklyn und Carius.
Carlet (H.), über die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Dulcin CXVII, 143.
Caventou (E.), über die Bromsubstitutionsproducte des Bromäthyls und die Umwandlung des Alkohols zu Glycol CXX, 322.
Church (A. H.), vorläufige Notiz über eine neue, mit der Benzoësäure homologe Säure CXX, 336.
Clark (T. E.), über die Krystallform des Fichtelits CXIX, 226.
Clausius (R.), über die specifische Wärme der Gase CXVIII, 106.

D.

Debray (H.), über die Darstellung krystallisirter Metalloxyde CXX, 184.
Debray (H.) und Deville vgl. Deville und Debray.
Debus (H.), Bemerkungen zu Kolbe's und Lautemann's Ansichten über die Natur des Glycols und Glyoxals CXVIII, 253.
Dessaignes (V.), Aepfelsäure erhalten durch Desoxydation der Weinsäure CXVII, 134.
Deville (H. Sainte-Claire), über die künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien CXX, 176 ff.
Deville (H. Sainte-Claire) und Debray, über die Fabrikation von Sauerstoffgas CXVII, 295.
Deville (H. Sainte-Claire) und Troost, über die Darstellung krystallisirter Schwefelmetalle CXX, 186.
Drion (Ch.) und Loir vgl. Loir und Drion.
Dronke (F.) und Zwenger vgl. Zwenger und Dronke.
Duppa (B. F.) und Perkin vgl. Perkin und Duppa.

E.

Erdmann (J.), zum Nachweis organischer Alkaloïde CXX, 188.
Erdmann (J.) und Uslar vgl. Uslar und Erdmann.
Erlenmeyer (E.), über das sogenannte Leucinsäurenitril und die Aminsäuren der Glycolsäurereihe CXIX, 17.

F.

Fabian (C.), über das Verhalten der Selensäure zum Aethylalkohol Suppl. I, 241.
Field (F.), über die Neutralisation der Farbe bei der Mischung gewisser Salzlösungen CXX, 344.
Fischer (A.), Untersuchungen über die Oenanthsäure und den Oenanthsäure-Aethyläther CXVIII, 307.
Fischer (G.) und Boedeker, künstliche Bildung von Zucker aus Knorpel (Chondrogen), und über die Umsetzung des genossenen Knorpels im menschlichen Körper CXVII, 111.
Fittig (R.), über die Zersetzung einiger Aldehyde bei der Einwirkung des caustischen Kalks CXVII, 68.
—, vorläufige Notiz über eine neue Säure aus Toluol CXVII, 191.
—, über die Oxydationsproducte des Toluols durch verdünnte Salpetersäure CXX, 214.
Fleurieu (A.de) und Berthelot vgl. Berthelot und Fleurieu.
Forsberg (E.) und Geuther vgl. Geuther und Forsberg.
Foster (G.C.), über die Acetoxybenzaminsäure, eine mit der Hippursäure isomere Säure CXVII, 165.
Foster (G. C.) und Matthiessen vgl. Matthiessen und Foster.
Fresenius (R.), Verhalten des Chlorkalks bei nach und nach erfolgender Behandlung mit Wasser, nebst Bemerkungen in Betreff seiner Constitution CXVIII, 317.
Freund (A.), über die Natur der Ketone CXVIII, 1.
—, über s. g. sauerstoffhaltige Radicale CXVIII, 33.
—, Beiträge zur Kenntnifs der phenylschwefligen und der Phenylschwefelsäure CXX, 76.
Friedel, über den Wurtzit CXX, 186.
Friedel (C.) und Machuca, über Brombuttersäure und eine von derselben sich ableitende neue Säure CXX, 279.
—, über die Umwandlung der Propionsäure zu Milchsäure CXX, 285.
Friedel und Wurtz vgl. Wurtz und Friedel.

G.

Geuther (A.), über das magnetische Chromoxyd CXVIII, 61.
—, über die Bildung der Bernsteinsäure aus Leuchtgas CXX, 268.
Geuther (A.) und Forsberg, über krystallisirte wolframsaure Salze, insbesondere über künstlichen Wolfram CXX, 270.
Gibbs (W.), Untersuchungen über die Platin-Metalle CXX, 99.
Giesecke (C.), Zusammensetzung des Eiters CXVII, 110.
Gorup-Besanez (E. v.), Analysen der Asche von Trapa natans und des Teichwassers, in welchem diese Pflanze bei Nürnberg vorkommt CXVIII, 220.
—, über eine einfache Gewinnung und Reindarstellung des Glycogens CXVIII, 227.
—, über Entschwefelung des Leucins CXVIII, 230.
—, über die Anwendung des Ozons zur Reinigung alter vergilbter Drucke, Holzschnitte und Kupferstiche CXVIII, 232.

Gorup-Besanez (E. v.), zur Kenntnifs des Glycyrrhizins CXVIII, 236.
—, über die Producte der Einwirkung des Platinmohrs auf Mannit CXVIII, 257.
—, Analyse der Mineralquellen von Wiesau in der Oberpfalz CXIX, 240.
—, über festes Menthaöl des Handels CXIX, 245.
Gorup-Besanez (E. v.) und Klincksieck, über Monobrombuttersäure und Bromvaleriansäure CXVIII, 248.
Griefs (P.), über eine neue Klasse organischer Verbindungen, in welchen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist, CXVII, 1.
—, vorläufige Notiz über Diazobenzoësäure CXX, 125.
—, vorläufige Notiz über neue organische Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist, Suppl. I, 100.
Griefs (P.) und Martius, Notiz über Aethylenplatinchlorid CXX, 324.
Guthrie (F.), über einige Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_n CXIX, 83.
—, über das Joddisulfid (S_2J) CXX, 352.

H.

Herzogenrath (H.), Analyse der Asche der Früchte von Trapa natans CXVIII, 223.
Hesse (O.), über einige Flechtenstoffe CXVII, 297.
—, über Ceratophyllin CXIX, 365.
—, zur Geschichte des Pyrrolrothes CXIX, 368.
Hesse (O.) und Jobst vgl. Jobst und Hesse.
Hesse (O.) und Schmidt (O.), vgl. Schmidt und Hesse.
Hlasiwetz (H.), über das Phloroglucin CXIX, 199.
—, über die Guajakharzsäure und das Pyroguajacin CXIX, 266.
—, über eine neue Säure aus dem Milchzucker CXIX, 281.
Hofmann (A. W.), zur Kenntnifs der Phosphorbasen Suppl. I, 1, 145 u. 275.
Hübner (H.), über einige Zersetzungen des Acetylchlorids CXX, 330.
Husemann (A.), über Carotin und Hydrocarotin CXVII, 200.
—, Notiz über die Einwirkung von Einfach-Schwefelkohlenstoff auf Antimonsuperchlorid CXVII, 229.

J.

Jobst (J.) und Hesse (O.), über das neutrale Chininsulfat CXIX, 361.
Jolly (Ph.), über das specifische Gewicht des flüssigen Ammoniaks CXVII, 181.

K.

Kalle (W.), über benzylschweflige Säure CXIX, 153.
—, über Benzyl-Aethyl-Aceton CXIX, 165.
Kekulé (A.), über die Bromsubstitutionsproducte der Bernsteinsäure und ihre Umwandlung in Weinsäure und Aepfelsäure CXVII, 120.
—, Beiträge zur Kenntnifs der Salicylsäure und der Benzoësäure CXVII, 145.
—, Einwirkung von Chloral auf Natriumalkoholat CXIX, 187.
—, über die Zusammensetzung der Stannäthyle CXIX, 190.
—, Untersuchungen über organische Säuren: Fumarsäure und Maleïnsäure Suppl. I, 129, Itaconsäure und Brenzweinsäure 338, Bibrombernsteinsäure 351.
Kind (A.) und Zwenger vgl. Zwenger und Kind.
Kirchhoff (G.) und Bunsen (R.), chemische Analyse durch

Spectralbeobachtungen CXVIII, 349.
Klincksieck, Analyse der Asche von Trapa natans und des Wassers, in welchem die Pflanze wuchs, CXVIII, 222, 224.
Klincksieck und Gorup-Besanez vgl. Gorup-Besanez und Klincksieck.
Knop (A), über die Krystallform der Chinasäure CXIX, 327.
Kobell (F. v.), über die Diansäure CXIX, 283.
Kolbe (H.), über die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen, und die Umwandlung der Salicylsäure in Gallussäure CXVIII, 122.
—, directe quantitative Bestimmung der Kohlensäure kohlensaurer Salze, und Braunsteinanalyse CXIX, 129.
—, Darstellung des Oxaläthers CXIX, 172.
—, Ueberführung der Dicarbonsäuren in die zugehörenden Monocarbonsäuren CXIX, 178.
—, Reduction der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff im status nascens CXIX, 174.
—, Bildung von Salpetersäure beim Verbrennen von Wasserstoff in stickstoffhaltigem Sauerstoff CXIX, 176.
Kolbe (H.) und Lautemann (E.), über die Säuren des Benzoëharzes CXIX, 136.
Kolbe (H.) und Schmitt (R.), rother Farbstoff aus dem Kreosot CXIX, 169.
—, directe Umwandlung der Kohlensäure in Ameisensäure CXIX, 251.
Kovalevsky (A.), über die Einwirkung von Sulfophosphorsäureanhydrid auf Methyl- und Amyl-Alkohol CXIX, 303.
—, über das Vorkommen des Metastyrols CXX, 66.
Kraut (K.), zur Kenntnifs der Unterschwefelsäure CXVIII, 95.
—, über die Diamylphosphorsäure CXVIII, 102.
Kuhlmann, über die Bildung krystallisirter Metalloxyde CXX, 185.

L.

Lane (L. C.), leichtere Abscheidung des Inosits CXVII, 118.
Langer (E.) und Wawnikiewicz, Verallgemeinerung der acidimetrischen Methode CXVII, 230.
Langlois, über die Darstellung von Chlor- und Bromcyan Suppl. I, 383.
Lautemann (E.), vorläufige Notiz über Umwandlung der Salicylsäure in Oxysalicylsäure und Oxyphenylsäure CXVIII, 372.
—, Beitrag zur Kenntnifs der Salicylsäuren CXX, 299.
Lautemann und Kolbe vgl. Kolbe und Lautemann.
Lieben (A.), über die Einwirkung schwacher Affinitäten auf Aldehyd Suppl. I, 114.
Liebig (J. v.), über den Peru-Guano CXIX, 11.
Linnemann (E.), Untersuchung über das Cyansulfid CXX, 36.
—, Berichtigung über die Angabe des Verfassers der Bd. CXX, S. 61 stehenden Abhandlung CXX, 255, 356.
Loir (A.) und Drion, Darstellung fester Kohlensäure CXX, 211.
—, über die Condensation von Gasen nur durch Temperaturerniedrigung CXX, 212.
Lourenço (A. V.), über die Polyäthylenalkohole CXVII, 269.
—, über die Polyglycerin-Alkohole und die Anhydride derselben CXIX, 228.
—, Umwandlung des Glycerins in Propylenglycol und des Aethylenglycols in Aethylalkohol CXX, 89.
Lourenço und Reboul vgl. Reboul und Lourenço.
Luca (S. de) und Bertagnini vgl. Bertagnini und Luca.

M.

Machuca (V.) und Friedel vgl. Friedel und Machuca.
Marcet (W.), Untersuchungen über die Bestandtheile des Magensaftes CXX, 250.
Martius (C. A.), über einige Cyanverbindungen der Platinmetalle CXVII, 357.
Martius (C. A.) und Griefs vgl. Griefs und Martius.
Matthiessen (A.) und Foster, über die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte Suppl. I, 330.
Mendelejeff (D.), über die Ausdehnung der Flüssigkeiten beim Erwärmen über ihren Siedepunkt CXIX, 1.
Miasnikoff (M.), über das Acetylen CXVIII, 330.
Möller (F. P.), Analyse des Tritomits von Brevig CXX, 241.
Mössmer (P.), über das Galbanum CXIX, 257.
Mohr (F.), Bestimmung der verschiedenen Oxydationsstufen im Braunstein CXVII, 382.
—, Auflösung der maſsanalytischen Aufgabe von Bd. CXVI, S. 128 dieser Annalen CXVII, 386.
—, technische Bestimmung von Kali neben Natron in neutralen und alkalischen Verbindungen CXIX, 123.
Moitessier (A.), über das Camphorylchlorid CXX, 252.
Mosling (S.), über die Verwandlungen des Benzoëanhydrids durch Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoffgas CXVIII, 303.
Müller (Hugo) und Warren de la Rue vgl. Warren de la Rue und Müller.

N.

Naumann (A.), über Bildung von Butylmilchsäure aus Buttersäure durch Vermittelung der Monobrombuttersäure CXIX, 115.
Naumann (A.), über Bildung von Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff durch Einwirkung von Chlor auf Buttersäure CXIX, 120.
Neubauer (C.), über Kreatinin CXIX, 27, CXX, 257.

O.

Oppenheim, über den Menthacampher CXX, 350.
Oser, über das Propylenoxyd Suppl. I, 253.

P.

Paraf (A.) und Schützenberger vgl. Schützenberger und Paraf.
Pebal (L.), eine leichte Methode zur Darstellung von Zinkäthyl CXVIII, 22.
—, Analyse eines brennbaren Gasgemisches aus dem Salzbergwerke von Wieliczka CXVIII, 27.
—, zur Kenntnifs des Triäthylphosphinoxydes CXX, 194.
Perkin (W. H.) und Duppa, über Dibrombernsteinsäure und die künstliche Bildung von Weinsäure CXVII, 130.
—, über Dijodessigsäure CXVII, 351.
Petersen (T.), über die Destillationsproducte des Ricinusöls mit Natriumhydrat CXVIII, 69.
—, Bestimmung des Sauerstoffs, insbesondere in den Oxydationsstufen des Stickstoffs CXVIII, 79.
—, über ein Erdharz von Baku CXVIII, 82.
Pfaundler (L.), über die Acetyl-Quercetinsäure CXIX, 213.
Planer, Notiz über das Cholestearin CXVIII, 25.
Pouillet, über das specifische

Gewicht der Mischungen aus Alkohol und Wasser CXVII, 391.

R.

Reboul, über die Aether des Glycids und ihre Beziehungen zu den Aethern des Glycerins Suppl. I, 218.
Reboul und Lourenço, über einige Aethylätherarten der Polyglycerin-Alkohole CXIX, 233.
—, über einige Aetherarten des Glycerins CXIX, 237.
Riche (A.), über die zweibasischen organischen Säuren und einen neuen von der Oenanthylsäure sich ableitenden Kohlenwasserstoff CXVII, 265.
Rieth (R.), über das Aribin, eine neue organische Base CXX, 247.
Rofshirt (H.), Analysen glaukonitischer und kalkiger Sandsteine der Kreideformation bei Ortenburg in Niederbayern CXVIII, 251.
Rossi (A.), über eine neue, der Cuminsäure homologe Säure Suppl. I, 139.
—, über den Cuminalkohol und drei von ihm sich ableitende Basen Suppl. I, 141.

S.

Sawitsch (V.), über einige vom Aethylen sich ableitende Verbindungen CXIX, 182.
—, Umwandlung des einfach-gebromten Propylens C_6H_5Br zu Allylen C_6H_4 CXIX, 185.
Schad (L.), über einige aus Brucin und Bromäthylen entstehende Verbindungen CXVIII, 207.
Schiel (J.), über das Atomgewicht des Siliciums, nebst einigen Bemerkungen über Atomgewichte CXX, 94.
Schiff (H.), Einwirkung der schwefligen Säure auf einige Metalle und Metalloxyde bei höherer Temperatur CXVII, 92.
—, Darstellung von Stickoxydul auf nassem Wege CXVIII, 84.
—, Verbindungen des Glycerins mit den Säuren des Arsens CXVIII, 86.
—, über die Zertheilung des Phosphors durch Harn CXVIII, 88.
—, Darstellung fein zertheilten Kupfers CXVIII, 89.
—, Mercaptan aus Essigäther CXVIII, 90.
—, spec. Gewicht von Chlormagnesium-Lösungen CXVIII, 90.
—, Nachweis geringer Mengen gasförmiger schwefliger Säure CXVIII, 91.
—, Demonstration der dunklen Flammenzone CXVIII, 93.
—, eine Gebläselampe CXVIII, 94.
—, über das Lösungsvermögen des wässerigen Weingeists CXVIII, 362.
—, zur Geschichte der Zuckerbildung aus Leim CXIX, 256.
—, Untersuchungen über die Oxyde des Wismuths CXIX, 331.
—, über die Verbindungen des Zinnoxyduls mit Zinnsäure und Antimonsäure CXX, 47.
—, über Chromsuperoxyd und Chromsäure CXX, 207.
Schischkoff (L.), vorläufige Notiz über das vierfach-nitrirte Formen (oder Vierfach-Nitrokohlenstoff) CXIX, 247.
—, vorläufige Notiz über das zweifach-nitrirte Acetonitril CXIX, 249.
—, über die rationelle Formel der Knallsäure Suppl. I, 104.
Schlieper (G. u. A.), über die Oxydationsproducte der Indigblau-Schwefelsäure CXX, 1.
Schmidt (O.), über Traubenzucker, Salicinzucker und Amygdalinzucker CXIX, 92.
Schmidt (O.) und Hesse (O.), Notiz über Phloretin CXIX, 103.
Schmitt (R.), Beitrag zur Kenntnifs der Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure CXX, 129.

Schmitt (R.) und Kolbe (H.) vgl. Kolbe und Schmitt.
Schneider (R.), über die Einwirkung des Broms auf die Buttersäure CXX, 279.
Schröder (H.), über Filtration der Luft in Beziehung auf Gährung, Fäulniſs und Krystallisation CXVII, 273.
Schützenberger (P.), über die Substitution electronegativer Körper an die Stelle der Metalle in Sauerstoffsalzen CXX, 113.
—, über die Producte der Zersetzung des benzoësauren Jods durch Wärme CXX, 119.
Schützenberger (P.) und Paraf, über den Farbstoff des Wau's Suppl. I, 256.
Seelheim und Beilstein vgl. Beilstein und Seelheim.
Siebert (S.) und Zwenger vgl. Zwenger und Siebert.
Simpson (M.), über Cyanäthylen und Bernsteinsäure CXVIII, 373.
Sims (Th. H.), Beiträge zur Kenntniſs der Gasabsorptionsgesetze CXVIII, 333.
Stas (J. S.), über die Atomgewichte der einfachen Körper Suppl. I, 62.
Stern (F.), Analyse der Asche von Trapa natans CXVIII, 223.
Strecker (A.), Untersuchungen über die chemischen Beziehungen zwischen Guanin, Xanthin, Theobromin, Caffeïn und Kreatinin CXVIII, 151.
—, über die Spaltung der Piperinsäure mit Kalihydrat CXVIII, 280.
—, über die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Milchsäure CXVIII, 290.
—, über einige Verwandlungen des Arbutins CXVIII, 292.
Stromeyer (A.), Bestimmung der zur Verbrennung organischer Stoffe nöthigen Sauerstoffmenge CXVII, 247.
—, über die Titrirung des Zinns CXVII, 261.

T.

Toussaint (J. F.), über Darstellung und Eigenschaften der Oxaminsäure CXX, 237.
Troost und Deville vgl. Deville und Troost.

U.

Uelsmann (H.), über *Fleitmann* und *Henneberg's* phosphorsaure Salze CXVIII, 99.
Uslar (L. v.) und Erdmann (J.), über eine neue Methode der Darstellung und Nachweisung der Alkaloïde CXX, 121.

V.

Vogt (C.), über Benzylmercaptan und Zweifach-Schwefelbenzyl CXIX, 142.
Voit (C.), über das Zustandekommen der thierischen Bewegung CXIX, 193.
Volhard (J.), über mehratomige Harnstoffe CXIX, 348.

W.

Waage (P.), über Leucinsäure und einige Salze derselben CXVIII, 295.
—, Notiz über einige oxalursaure Salze CXVIII, 301.
Wanklyn (J. A.) und Carius, über eine neue Wasserstoffverbindung des Eisens CXX, 69.
Warren de la Rue und H. Müller, vorläufige Notiz über einige Producte der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf einige Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe CXX, 389.

Wawnikiewicz (R.) und Langer (E.) vgl. Langer und Wawnikiewicz.
Weltzien (C.), über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Kaliumjodür CXX, 349.
Wich (A. v.), über Darstellung und quantitative Bestimmung der Molybdänsäure CXVIII, 43.
Will (H.), Beitrag zur Kenntniſs der Krokonsäure CXVIII, 177.
—, über die Zusammensetzung und Entstehung der Rhodizonsäure CXVIII, 187.
—, Verbindung des Nicotins mit Chlorbenzoyl CXVIII, 206.
—, vorläufige Mittheilung über die Zusammensetzung des myronsauren Kali's CXIX, 376.
Wilson (P. B.), Verfahren zur Bestimmung der Härte des Wassers CXIX, 318.
Wöhler (F.), Verhalten des Braunsteins zum salpetersauren Natron CXIX, 375.
—, Lithion in Meteoriten CXX, 253.
Wood (B.), leichtflüssige Metalllegirung CXVII, 144.
Wurtz (A.), Umwandlung des Aethylens zu complicirteren organischen Säuren CXVII, 136.
—, über die Aethylmilchsäure CXVIII, 325 f.
Wurtz (A.), über eine Verbindung des Aldehyds mit Aethylenoxyd CXX, 328.
—, Allgemeines über die Glycole Suppl. I, 85.
—, Reduction des Propylglycols und Butylglycols zu Propylalkohol und Butylalkohol Suppl. I, 380.
Wurtz (A.) und Friedel (C.), Untersuchungen der Milchsäure CXIX, 369.

Z.

Zinin (N.), über das Benzil CXIX, 177.
—, über die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen CXIX, 179.
Zwenger (C.) und Dronke, über Robinin, ein neues Glucosid aus den Blüthen der Acacien (Robinia pseud-acacia), und dessen Zusammenhang mit Quercitrin Suppl. I, 257.
Zwenger (C.) und Kind, über das Solanin und dessen Spaltungsproducte CXVIII, 129.
Zwenger (C.) und Siebert, über das Vorkommen der Chinasäure in den Kaffeebohnen Suppl. I, 77.

Ausgegeben den 19. December 1861.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.